

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278050

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/004
B41N 1/14
G03F 7/00

(21)Application number : 2001-079530 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

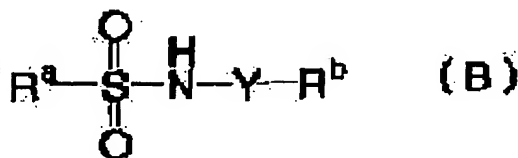
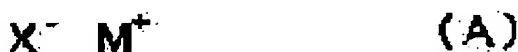
(22)Date of filing : 19.03.2001 (72)Inventor : IWATO KAORU
SHIMADA KAZUTO

(54) POSITIVE TYPE IMAGE FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type image forming material capable of high sensitivity recording, excellent in development latitude and printing resistance and adaptable to a heat mode.

SOLUTION: The positive type image forming material contains (1) a water-insoluble and alkali-soluble high molecular compound, (2) a compound which absorbs IR and generates heat and (3) a compound of the formula $X^- M^+$ (A) which lowers the solubility of (1) the water-insoluble and alkali-soluble high molecular compound in an alkali developing solution when mixed with the high molecular compound on the base. In the formula (A), X^- is an anion of a compound of formula (B) or the formula $R^c-COO^- M^+$ (C) and M^+ is a counter cation selected from sulfonium, iodonium, diazonium, ammonium and azinium. In the formula (B), Y is a single bond, $-CO-$ or $-SO_2-$. In the formula (C), R^c is alkyl or aryl.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-278050

(P 2 0 0 2 - 2 7 8 0 5 0 A)

(43) 公開日 平成14年 9 月 27 日 (2002.9.27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501 2H025
B41N 1/14		B41N 1/14	2H096
G03F 7/00	503	G03F 7/00	503 2H114

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全77頁)

(21) 出願番号 特願2001-79530 (P 2001-79530)

(22) 出願日 平成13年 3 月 19 日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 岩戸 薫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 嶋田 和人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

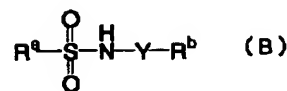
(54) 【発明の名称】 ポジ型画像形成材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度な記録が可能であり、現像時のラチテュードと耐刷性に優れた、ヒートモード対応ポジ型画像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に (1) 水不溶性且つアルカリ可溶性高分子化合物、(2) 赤外線を吸収し熱を発生する化合物及び、(3) 下記一般式 (A) で表され、成分 (1) 水不溶性且つアルカリ可溶性高分子化合物と混合することによって該高分子化合物の水又はアルカリ現像液に対する溶解性を下げる化合物、とを含有する。一般式 (A) 中、 X^- は一般式 (B) で示される化合物又は一般式 (C) で示される化合物のアニオンを示し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。一般式 (B) 中、 Y は単結合、 $-CO-$ 又は、 $-SO_2-$ を表し、一般式 (C) 中、 R^c はアルキル基又はアリール基を表す。

【化 1】



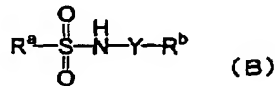
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に（１）水不溶性且つアルカリ可溶性高分子化合物、（２）赤外線を吸収し熱を発生する化合物及び、（３）下記一般式（Ａ）で表される化合物、とを含有するヒートモード対応ポジ型画像形成材料。

一般式（Ａ） $X^- M^+$

式中、 X^- は下記一般式（Ｂ）で示される化合物のアニオン又は一般式（Ｃ）で示される化合物のアニオン部を示し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。

【化１】



一般式（Ｂ）中、 Y は単結合、 $-\text{CO}-$ 又は、 $-\text{SO}_2-$ を表し、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基、樟腦基を表す。 R^a と R^b とは、アルキレン基、アリーレン基、アラルキル基を介して結合し、環を形成しても良い。 Y が $-\text{CO}-$ 基の場合、 R^b は水酸基、アルコキシ基であってもよい。

一般式（Ｃ） $R^c - \text{COO}^- M^+$

式中、 R^c はアルキル基又はアリール基を表し、 M^+ は一般式（Ａ）におけるのと同義である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、赤外線レーザーで書き込み可能なポジ型の記録層を有する画像形成材料に関し、詳しくは、現像ラチチュードに優れ、記録層の膜性が良好で耐傷性に優れたポジ型画像形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ固体レーザーや半導体レーザーでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。これらの赤外線レーザーを書込みに用いるヒートモードポジ型の画像形成において一般に用いられている系として、ノボラック樹脂の相互作用を利用した系を挙げることができる。ノボラック樹脂を用いた画像形成のメカニズムの詳細は明らかではないが、赤外線レーザー露光により光熱変換剤が発熱し、その熱によってノボラック分子同士の水素結合が切断され、溶解性が向上する事によってポジ画像が得られると考えられている。このように、赤外線レーザー用ポジ型画像形成材料においては、光熱変換剤等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進する機能を有するわけではなく、未露

光部と露光部との溶解性の差がつき難いという問題がある。

【0003】一方、UV露光や可視光の露光により画像形成を行うコンベンショナルタイプのポジ型PS版には、ノボラックの溶解性を制御する優れた技術が用いられている。最も一般的なナフトキノンジアジド（以下、適宜、NQDと称する）を用いたポジ型PS版では、未露光部領域においてはNQDがノボラック樹脂の溶解抑制（インヒビション）成分として機能し、露光部においてはNQDが化学変化してカルボン酸を発生し、溶解促進（プロモーション）成分として機能するため、露光部、未露光部の溶解性には大きな差異が生じ、優れたディスクリミネーションを発現する機構となっている。

【0004】このように優れたディスクリミネーションを発現する機構をサーマルポジ系に導入しようと言う試みが、種々なされており、例えば、特開平7-285275号公報には、記録層中に、光熱変換剤より供給される熱で速やかに分解するが、未露光部では記録層の膜形成樹脂の溶解抑制剤として機能するオニウム塩化合物を添加する技術が開示されており、以後、様々な試みが行われ、露光部／未露光部のディスクリミネーション拡大に大きく寄与している。近年、前記したような赤外線レーザーの開発によるサーマル露光系の進歩によって、画像形成材料自体の高感度化の要求が高まってきている。例えば、高感度化や露光部の溶解性向上のために相互作用の弱い樹脂を用いると画像部の強度が低下し、例えば、強い現像液を使用した場合に傷が発生するといった耐傷性に問題が出てくる傾向があり、一方、あまり溶解抑制能が強いと、弱い現像液を使用した場合に現像不良が発生するなど、感度が低下する問題もあり、記録層に添加する溶解抑制剤の機能もまた、溶解抑制能のみならず、溶解抑制能の解除にも高感度化が要求され、さらなる改良が望まれているのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、高感度な記録が可能であり、アルカリ現像時のラチチュード、及び、耐傷性に優れた、ヒートモードによる記録可能なポジ型画像形成材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、溶解浴性を有する化合物について、種々の検討を行ったところ、特定のカウンターアニオンを持つオニウム塩を溶解抑制剤として用いることによって、従来より低い露光量で画像形成可能であり、十分なラチチュードを達成し得る画像形成材料を得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明のヒートモード対応ポジ型画像形成材料は、支持体上に（１）アルカリ可溶かつ水不溶性高分子化合物、（２）赤外線を吸収し熱を発生する化合物及び、（３）下記一般式（Ａ）で表される化合物、とを

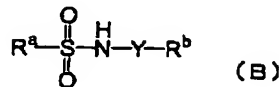
含有することを特徴とする。この化合物は、成分(1)の高分子化合物と混合することによって該高分子化合物の水又はアルカリ現像液に対する溶解性を下げる機能を有する。

【0007】一般式(A) $X^- M^+$

式中、 X^- は下記一般式(B)で示される化合物のアニオン又は一般式(C)で示される化合物のアニオン部を示し、 M^+ はスルホニウム、ヨードニウム、ジアソニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。

【0008】

【化2】



【0009】一般式(B)中、Yは単結合、 $-\text{CO}-$ 又は、 $-\text{SO}_2-$ を表し、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基、樟腦基を表す。 R^a と R^b とは、アルキレン基、アリーレン基、アラルキル基を介して結合し、環を形成しても良い。Yが $-\text{CO}-$ 基の場合、 R^b は水酸基、アルコキシ基であってもよい。

【0010】一般式(C) $\text{R}^c - \text{COO}^- M^+$
一般式(C)中、 R^c はアルキル基又はアリール基を表し、 M^+ は一般式(A)におけるのと同義である。

【0011】なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質(例えば色素)を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用(例えば、エネルギー移動、電子移動)をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0012】上述の各モードを利用した露光プロセスを

フォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えばn個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには

10 「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「n個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分(反応点)から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起-失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0013】無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度(w/cm^2) (=単位時間当たりのエネルギー密度)に対し感光材料の固有感度(画像形成に必要な反応のためのエネルギー量)は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000\text{w}/\text{cm}^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000\text{w}/\text{cm}^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5\text{w}/\text{cm}^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0014】本発明の作用は明確ではないが、本発明に係る前記一般式(A)で示される溶解抑制剤を添加する

ことにより、画像部の現像液に対する耐性が強化され、より活性の高い現像液に対して画像部が損傷を受け難くなる。一方、前記化合物は、カウンターアニオンとして、一般式(B)では、スルホンアミド構造を有する化合物、一般式(C)では、カルボキシレートをを用いているため、一般的に用いられるスルホナート($-\text{SO}_3^-$)や無機塩(PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^-)をカウンターアニオンに有する化合物に比べ、熱分解温度が低くなり、いずれも熱分解性が向上し、赤外線レーザ露光により効果的に分解反応が起こり、露光部の溶解抑制作用を高感度で十分に解除することが可能である。この結果、画像部は高活性な現像液に対しても高い耐性を有しながら、非画像部の現像性はほとんど低下しないという、優れた現像ラチチュードを達成しうるものと考えられる。さらに、本発明に係る前記溶解抑制剤を添加することによって、バインダーポリマーの相互作用が強化され、膜強度向上効果も得られた。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の画像形成材料は記録層に(1)水不溶性且つアルカリ可溶性高分子化合物、(2)赤外線を吸収し、熱を発生する化合物、及び、(3)下記一般式(A)で表され、成分(1)アルカリ可溶かつ水不溶な高分子化合物と混合することによって該高分子化合物の水又はアルカリ現像液に対する溶解性を下げる化合物、を含有することを要する。以下に、記録層を構成する成分について順次説明する。

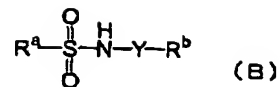
【0016】〔(3)下記一般式(A)で表される化合物〕

一般式(A) $\text{X}^- \text{M}'$

式中、 X^- は一般式(B)で示される化合物のアニオン又は一般式(C)で示される化合物のアニオンを示し、 M' はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。まず、 X^- が、下記一般式(B)で示される化合物のアニオンである場合について述べる。

【0017】

【化3】

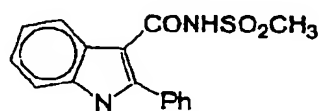
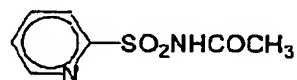
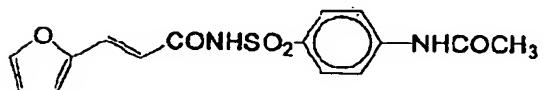
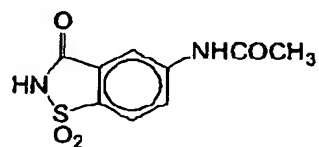
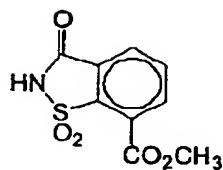
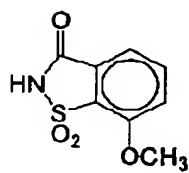
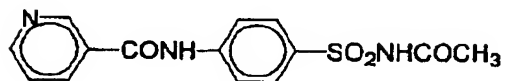
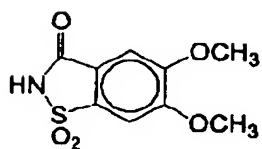
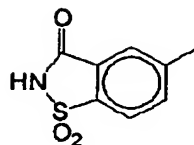
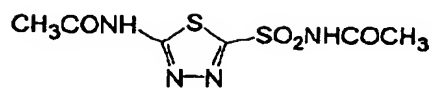
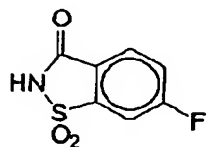
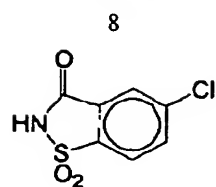
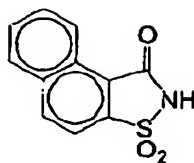
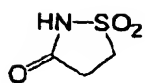
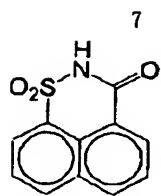


【0018】一般式(B)中、Yは単結合、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ を表す。感度、安定性の観点からは、Yが $-\text{CO}-$ であることが好ましく、また、一般式(B)で表される化合物の pK_a が0~6であることがさらに好ましい態様である。 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基、樟腦基を表す。 R^a と R^b がアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を介して結合して環を形成してもよい。Yが $-\text{CO}-$ 基の場合、 R^b は水酸基、アルコキシ基でもよい。 R^a 、 R^b は好ましくは炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアリール基又は炭素原子数1~20のアラルキル基を表す。これらアルキル基、アリール基又はアラルキル基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、具体的には、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アルキニル基、アミノ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子、アミド基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、スルホン酸基、スルホンアミド基、ニトロ基等が挙げられ、これらはさらに上記のような置換基を有するものであってもよい。さらに、2以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよく、また、環構造は窒素原子や硫黄原子などを含むヘテロ環構造であってもよい。

【0019】この化合物(A)は、成分(1)水不溶性且つアルカリ可溶性の高分子化合物と混合することによって該高分子化合物の水又はアルカリ現像液に対する溶解性を下げる、成分(1)の溶解抑制剤として機能する。以下に、化合物(A)の対アニオンを形成し得る下記一般式(B)の構造を有する化合物を例示するが本発明はこれらに制限されるものではない。

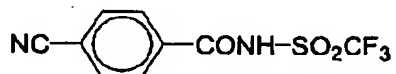
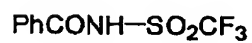
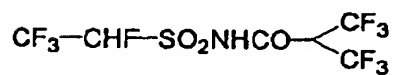
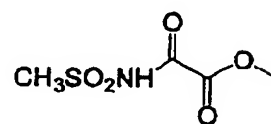
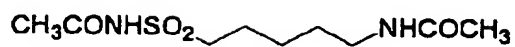
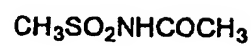
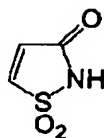
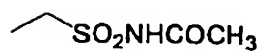
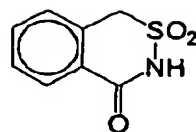
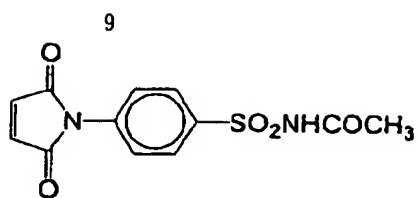
【0020】

【化4】



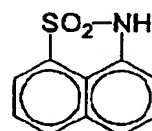
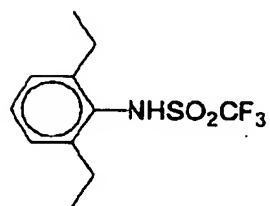
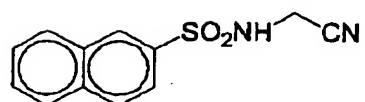
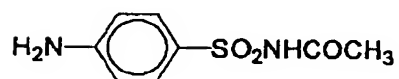
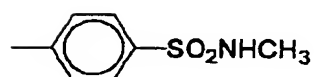
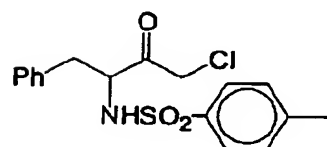
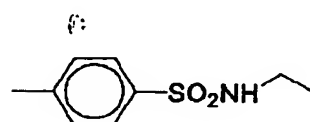
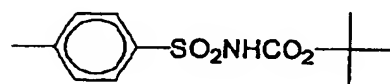
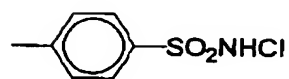
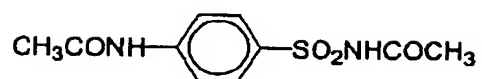
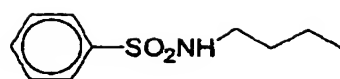
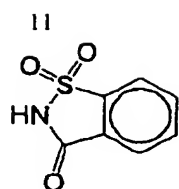
【 0 0 2 1 】

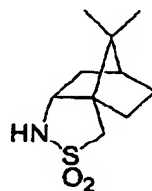
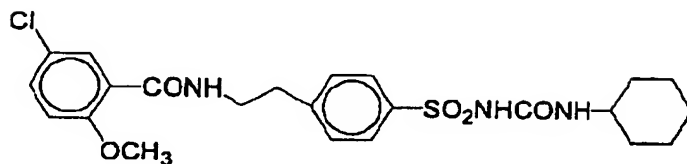
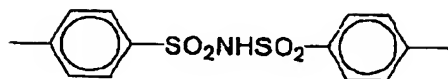
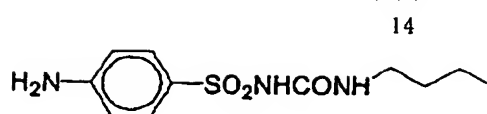
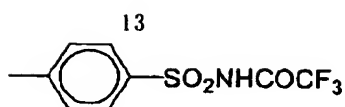
【 化 5 】



【 0 0 2 2 】

【 化 6 】



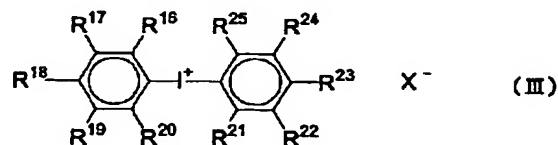
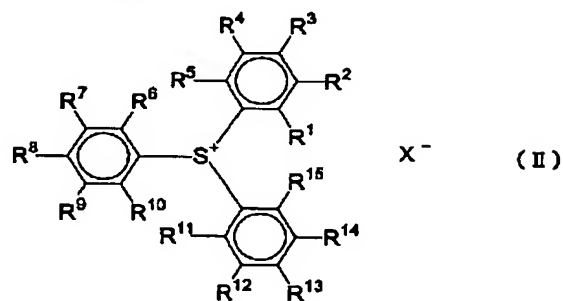


【0024】本発明の画像形成材料において、記録層に含まれる成分(3)のうち、一般式(B)をアニオン部に有する化合物としては、より好ましくは下記一般式

(II) 及び (III) で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、耐傷性が一層優れるようになる。この化合物を加熱することにより、或いは、本発明の如く赤外線吸収剤を含有する態様の場合には、赤外線を照射して熱を発生させることにより、一般式(II)、(III)のX⁻に相当する一般式(B)の構造を有する化合物が、分解して酸などを発生し、溶解抑制能が解除されることになる。

【0025】

【化8】



【0026】上記式中、R¹~R²⁶は、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R²⁶基を表す。ここでR²⁶は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻は、一般式(B)の構造を有する化合物のアニオンである。

【0027】一般式(II)又は一般式(III)における、R¹~R²⁶の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、

シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3～8 個のものが挙げられる。R¹～R³ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数 2～4 個のものが挙げられる。R¹～R³ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R⁴ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6～14 個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。R¹～R³ の基が有し得る好ましい置換基としては、炭素数 1～4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6～10 個のアリール基、炭素数 2～6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0028】また、M' はスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アンモニウム、アジニウムから選択される対カチオンを表す。ここでアジニウムとは、その構造内に窒素原子を含む六員環であるアジン環を有するもので、ピリジニウム、ジアジニウム、トリアジニウムを含む。アジニウムはアジン環と縮合した 1 個以上の芳香族環を含むもので、例えば、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾアジニウム、ナフトアジニウムなどを

包含する。具体的には、例えば、USP 4, 743, 528 号、特開昭 63-138345 号、同 63-142345 号、同 63-142346 号、特公昭 46-42363 号に記載されるものが挙げられ、1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-アルコキシピリジニウム塩類などを形成する対カチオンが例示される。

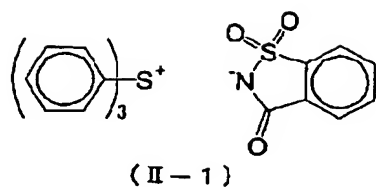
【0029】これらの対カチオンのなかでも、安定性、感度の面からヨードニウム、又はスルホニウムを対カチオンとして有する化合物が好ましく、さらに、ジアリールヨードニウム又はトリアリールスルホニウム骨格を有する化合物が好ましい。以下に、一般式 (A) で表される化合物のうち、アニオン部に一般式 (B) で表される化合物のアニオン部を有する化合物の具体例を、好ましい対カチオンに対応するカチオン部との組み合わせで示すが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0030】スルホニウム骨格の好ましい構造としては感度、安定性の面からトリアリールスルホニウム骨格が好ましく、アリール基は前述のアリール基と同様置換されていてもよい。好ましいスルホニウム塩、即ち、一般式 (II) で表される溶解抑制剤として、下記の例示化合物 (II-1)～(II-28) が挙げられる。

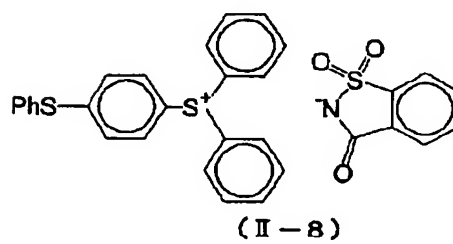
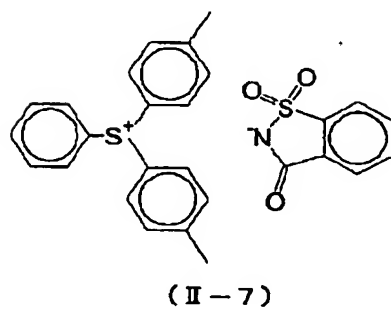
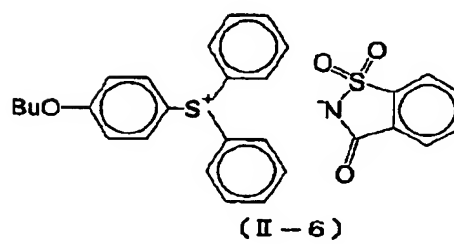
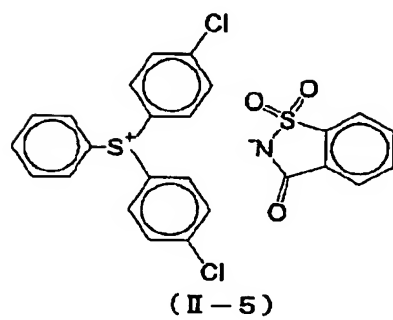
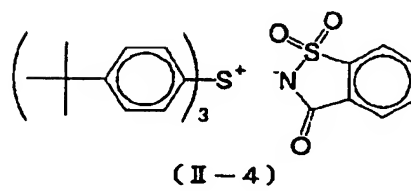
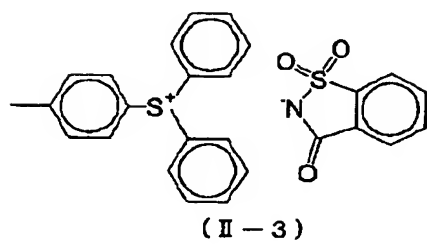
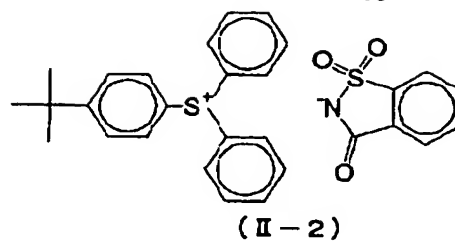
【0031】

【化 9】

17



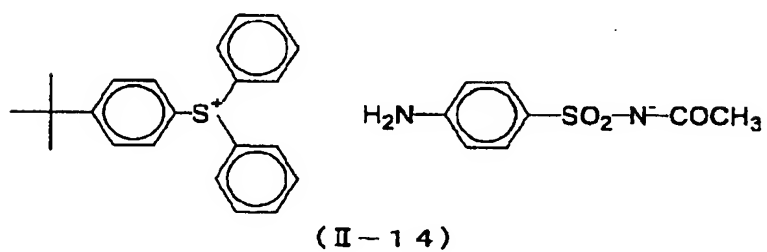
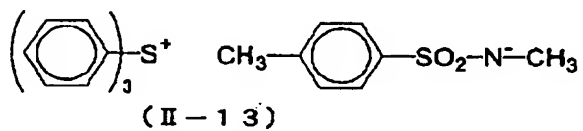
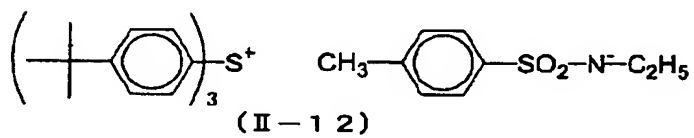
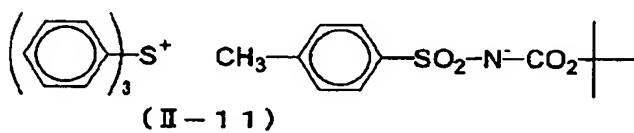
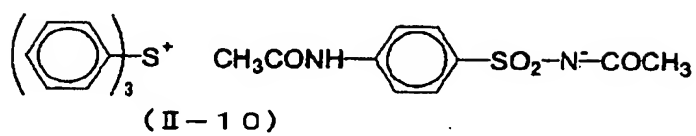
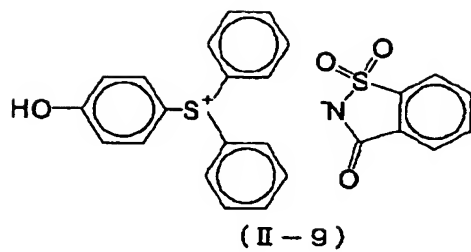
18



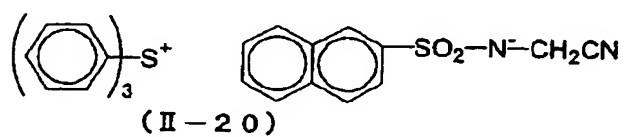
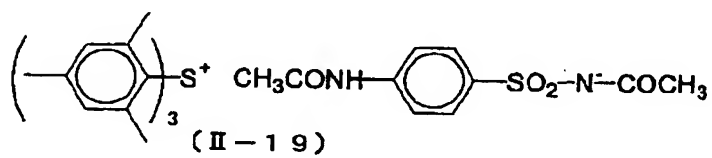
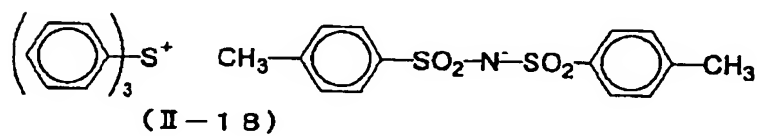
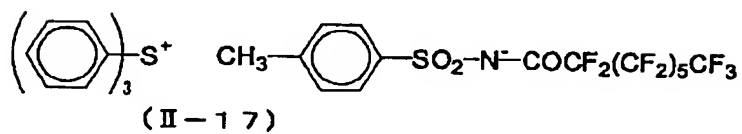
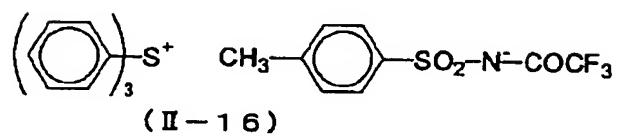
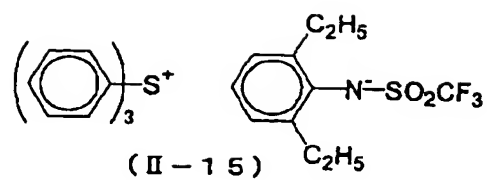
【 0 0 3 2 】

【 化 1 0 】

19

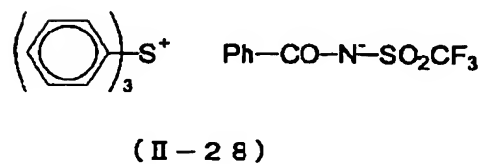
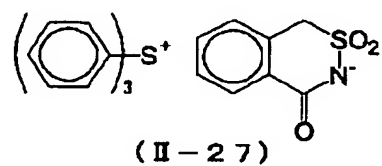
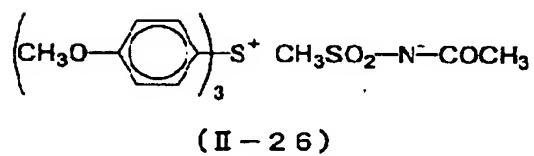
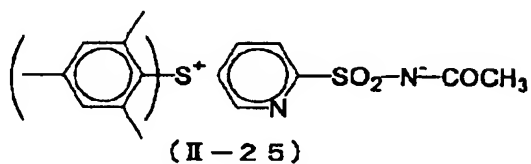
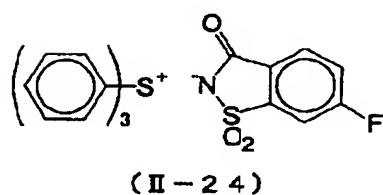
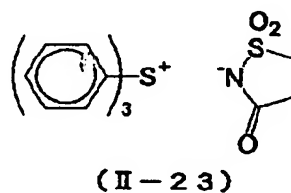
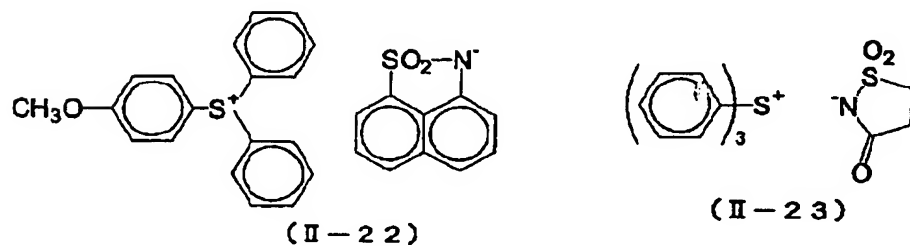
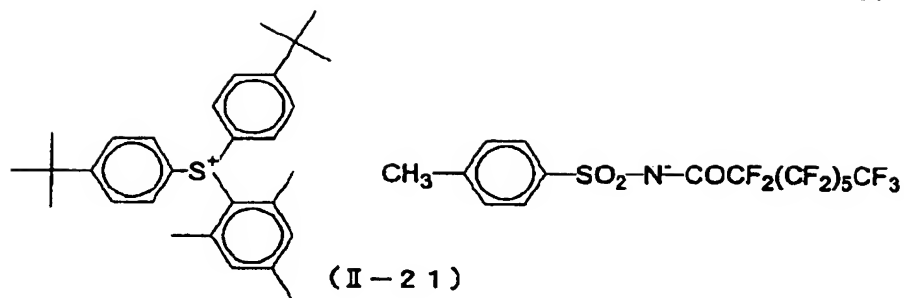


21



[0 0 3 4]

【化 1 2】

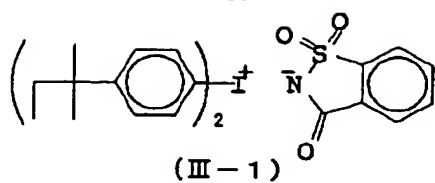


【0035】 また、ヨードニウム骨格の好ましい構造としては安定性の面からジアリールヨードニウム骨格が好ましく、アリール基は前述のアリール基と同様置換されていてもよい。好ましいヨードニウム塩、即ち、一般式 (III) で表される溶解抑制剤として、下記の例示化合物 (III-1) ~ (III-15) が挙げられる。

【0036】

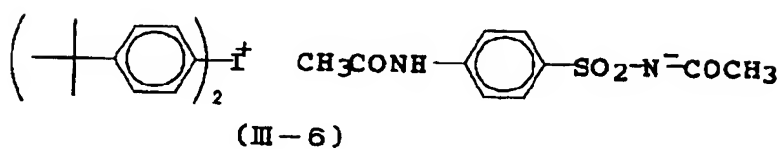
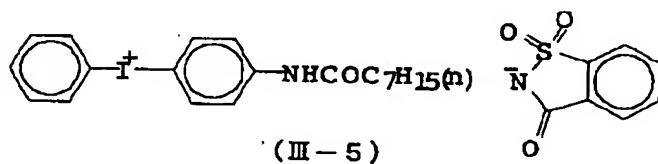
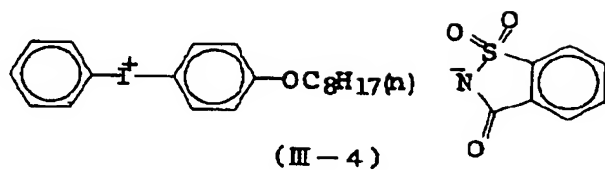
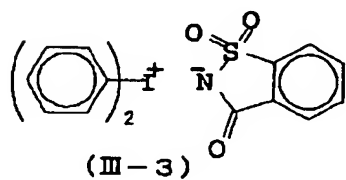
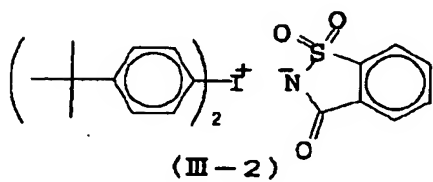
【化13】

25



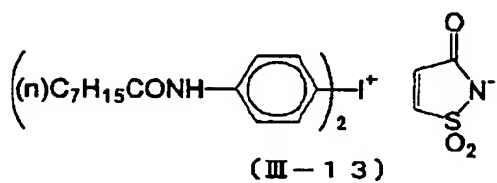
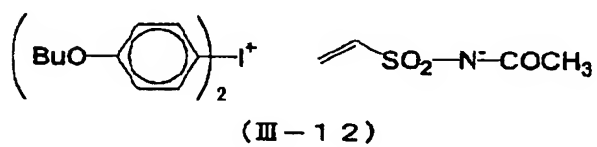
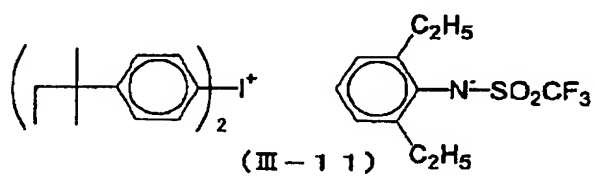
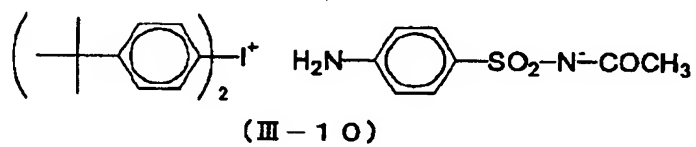
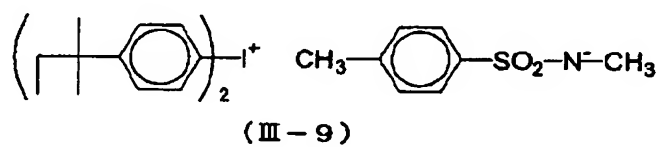
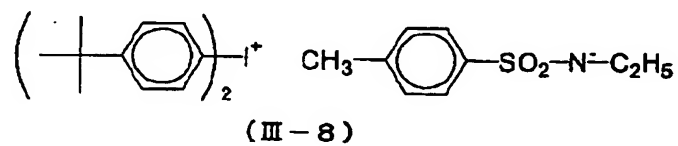
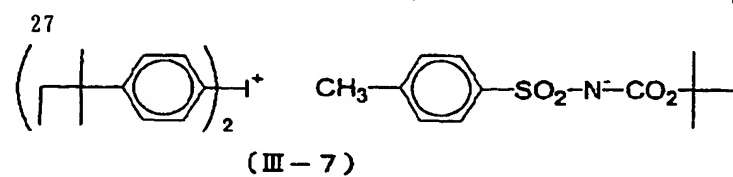
[0 0 3 7]

[化 1 4]

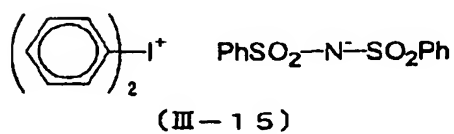
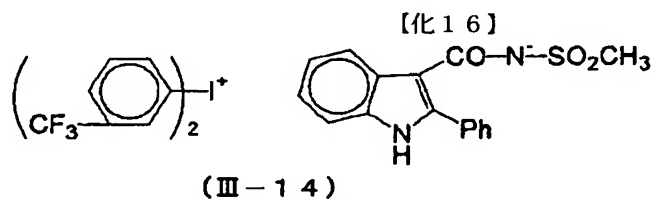


[0 0 3 8]

[化 1 5]



【0039】



【0040】なお、この一般式(A)で表され、一般式(B)におけるアニオン部を有する化合物の代表的な合成例は、本願出願人が先に提案した特願2000-184603号明細書の段落番号【0039】乃至【0043】に記載されている。

【0041】次に、 X^- が、下記一般式(C)で示される化合物のアニオン部(R^c-COO^-)である場合について述べる。

一般式(C) $R^c-COO^- M^+$

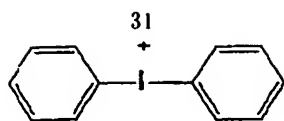
一般式(C)中、 R^c は好ましくは炭素原子数1~20 10のアルキル基又は炭素原子数1~20のアリール基を表す。 R^c は環構造を有していてもよい。また、これらアルキル基又はアリール基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、具体的には、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子、アミド基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基等が挙げられ、これらはさらに上記のような置換基を有するものであってもよい。さらに、2以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよく、また、環構造は窒素原 20

子や硫黄原子などを含むヘテロ環構造であってもよい。本発明に係る重合開始剤は、水中でのpKaが2以上であることが好ましく、更にpKaが3以上であることが好ましい。水中でのpKaが2以上であると溶解抑制剤の熱分解温度が低下する傾向があり、これが感度向上に寄与すると考えられる。

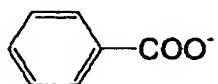
【0042】また、 M^+ は前記したのと同義であり、好ましい態様も同様のものを挙げることができる。以下に、一般式(A)で表され、対アニオンとして、一般式(C)で表される化合物のアニオン部を有する溶解抑制剤の具体例を、好ましい対カチオンに対応するカチオン部との組み合わせで示すが、本発明はこれに制限されるものではない。ヨードニウム骨格の好ましい構造としては安定性の面からジアリールスルホニウム骨格が好ましく、アリール基は前述のアリール基と同様置換されていてもよい。以下に、まず、好ましいヨードニウム塩(ヨードニウムを対カチオンとする)化合物〔例示化合物(I A-1)~例示化合物(I J-8)〕を例示する。

【0043】

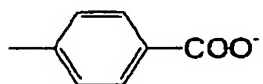
【化17】



(I A - 1)



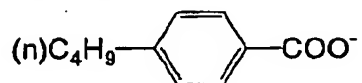
(I A - 2)



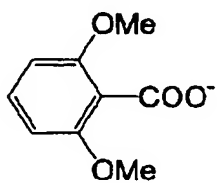
(I A - 3)



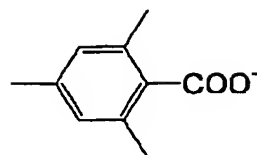
(I A - 4)



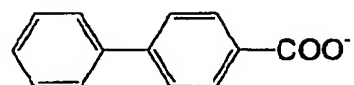
(I A - 5)



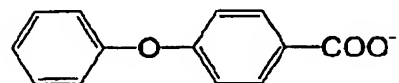
(I A - 6)



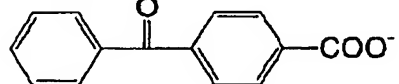
(I A - 7)



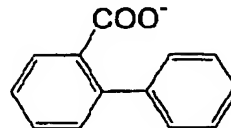
(I A - 8)



(I A - 9)

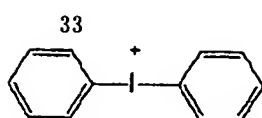


(I A - 10)

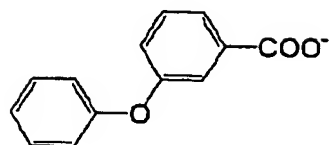


【 0 0 4 4 】

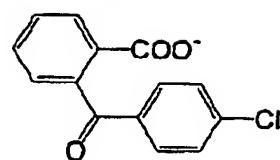
【 化 1 8 】



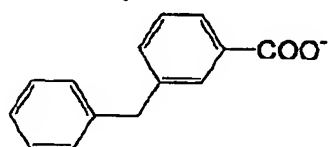
(1 A - 1 1)



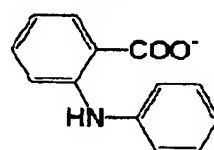
(1 A - 1 5)



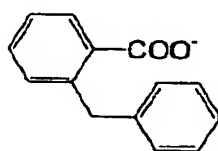
(1 A - 1 2)



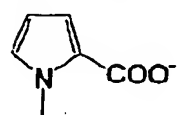
(1 A - 1 6)



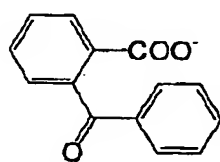
(1 A - 1 3)



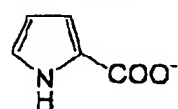
(1 A - 1 7)



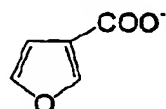
(1 A - 1 4)

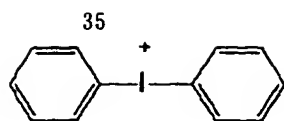


(1 A - 1 8)

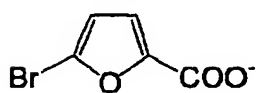


(1 A - 1 9)

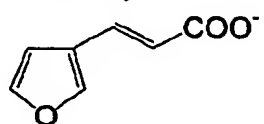




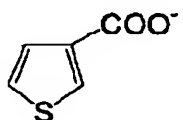
(1A-20)



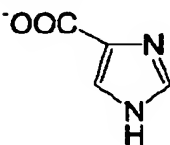
(1A-21)



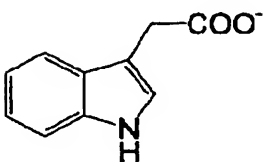
(1A-22)



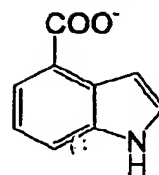
(1A-23)



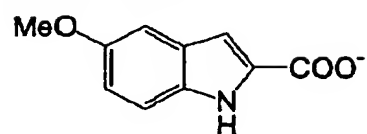
(1A-24)



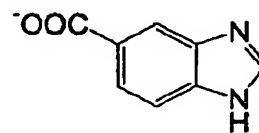
(1A-25)



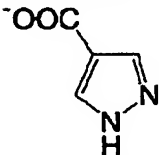
(1A-26)



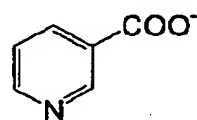
(1A-27)



(1A-28)

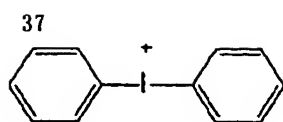


(1A-29)

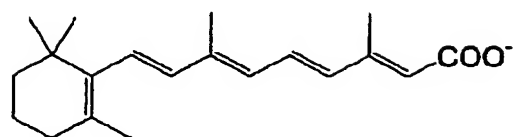


[0046]

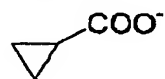
[化20]



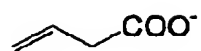
(1A-30)



(1A-31)



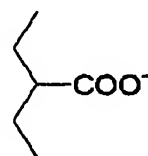
(1A-34)



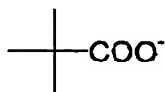
(1A-32)



(1A-35)

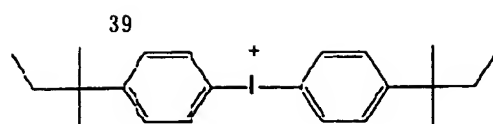


(1A-33)

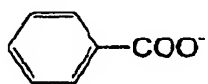


[0047]

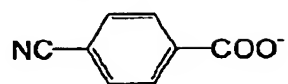
[化21]



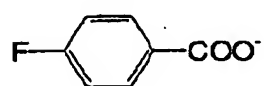
(1B-1)



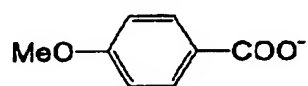
(1B-7)



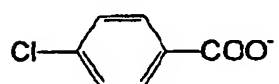
(1B-2)



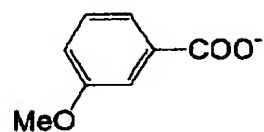
(1B-8)



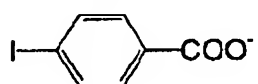
(1B-3)



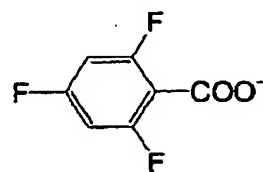
(1B-9)



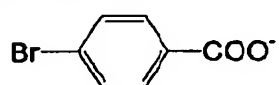
(1B-4)



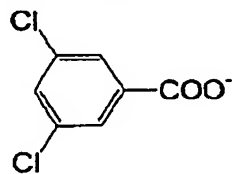
(1B-10)



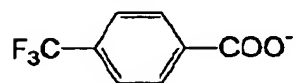
(1B-5)

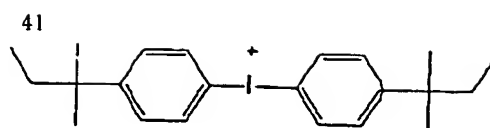


(1B-11)

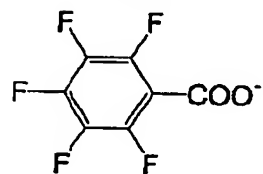


(1B-6)

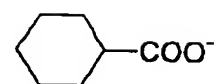




(I B - 1 2)



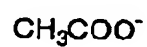
(I B - 1 7)



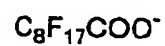
(I B - 1 8)



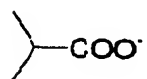
(I B - 1 3)



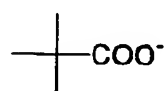
(I B - 1 9)



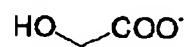
(I B - 1 4)



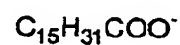
(I B - 2 0)



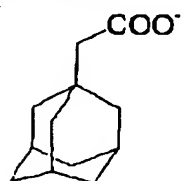
(I B - 1 5)



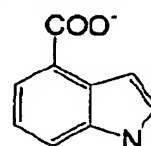
(I B - 2 1)



(I B - 1 6)

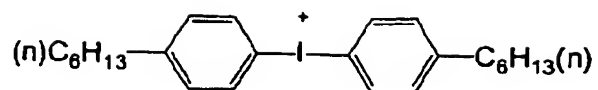


(I B - 2 2)

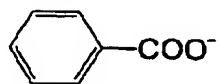


43

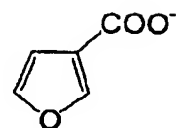
44



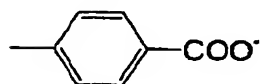
(I C - 1)



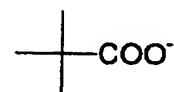
(I C - 6)



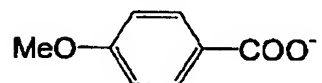
(I C - 2)



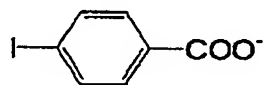
(I C - 7)



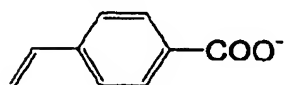
(I C - 3)



(I C - 4)



(I C - 5)

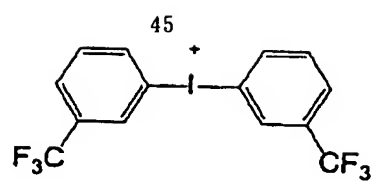


【 0 0 5 0 】

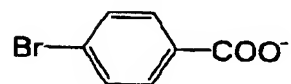
【 化 2 4 】

【 0051】

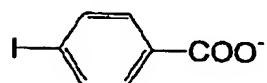
【 化 25】



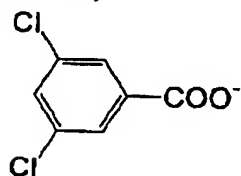
(I D - 1)



(I D - 2)



(I D - 3)

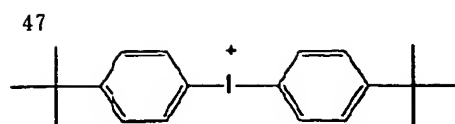


(I D - 4)

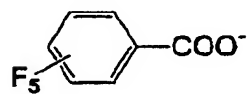


(I D - 5)

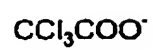




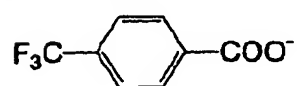
(I E - 1)



(I E - 7)



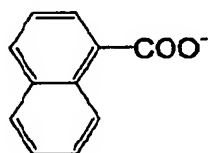
(I E - 2)



(I E - 8)



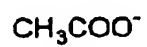
(I E - 3)



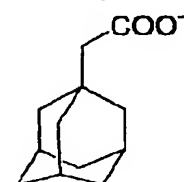
(I E - 9)



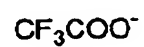
(I E - 4)



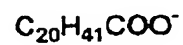
(I E - 10)



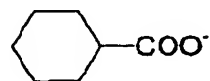
(I E - 5)

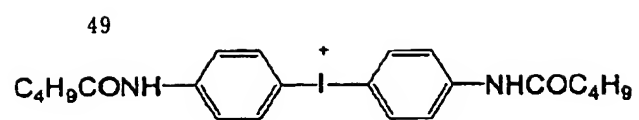


(I E - 11)

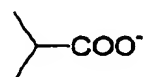


(I E - 6)

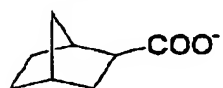




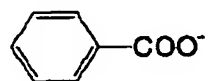
(I F - 1)



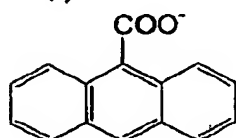
(I F - 2)



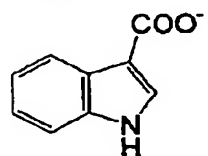
(I F - 3)



(I F - 4)

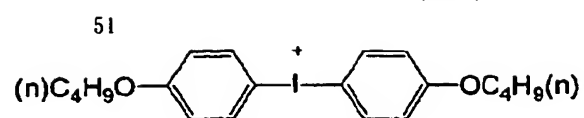


(I F - 5)

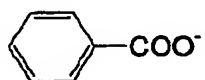


[0 0 5 3]

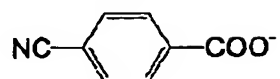
[化 2 7]



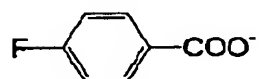
(I G - 1)



(I G - 7)



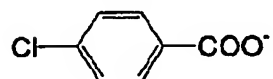
(I G - 2)



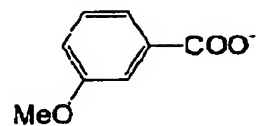
(I G - 8)



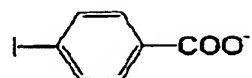
(I G - 3)



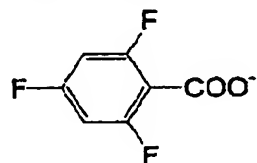
(I G - 9)



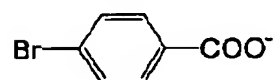
(I G - 4)



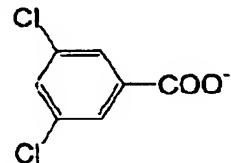
(I G - 10)



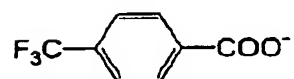
(I G - 5)



(I G - 11)



(I G - 6)

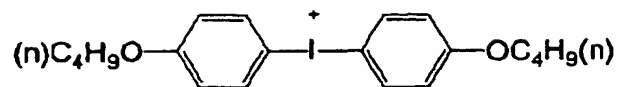


【化 28】

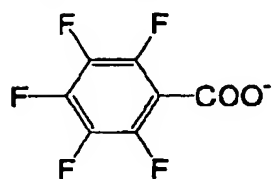
【 0 0 5 4 】

53

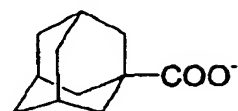
54



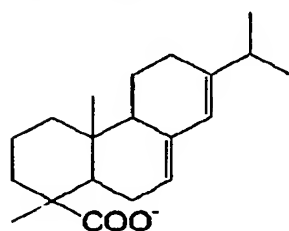
(I G - 1 2)



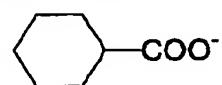
(I G - 1 7)



(I G - 1 3)



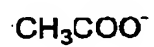
(I G - 1 8)



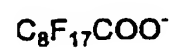
(I G - 1 9)



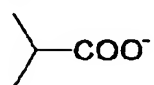
(I G - 1 4)



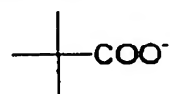
(I G - 2 0)



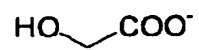
(I G - 1 5)

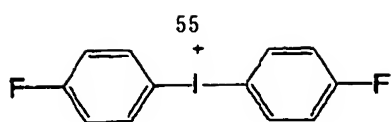


(I G - 2 1)



(I G - 1 6)

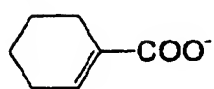




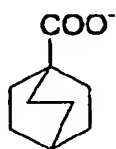
[0 0 5 6]

[化 3 0]

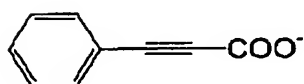
(1 H - 1)



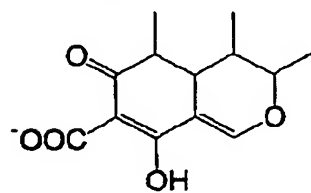
(1 H - 2)

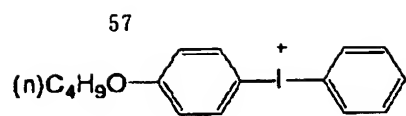


(1 H - 3)

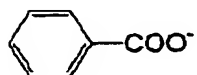


(1 H - 4)

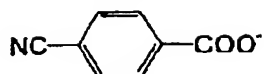




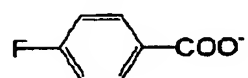
(11-1)



(11-7)



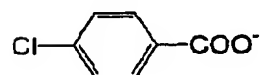
(11-2)



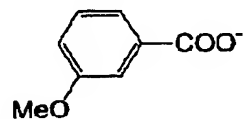
(11-8)



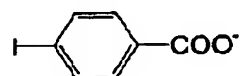
(11-3)



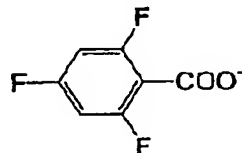
(11-9)



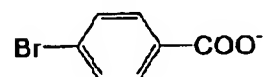
(11-4)



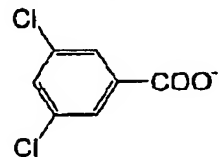
(11-10)



(11-5)



(11-11)



(11-6)

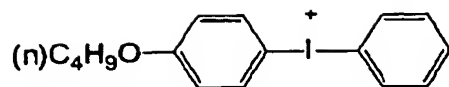


【化31】

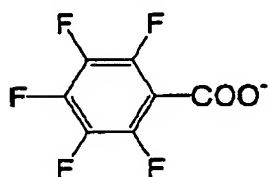
【0057】

59

60



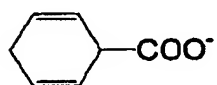
(11-12)



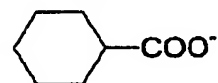
(11-17)



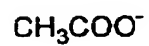
(11-13)



(11-18)



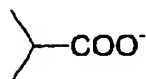
(11-14)



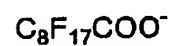
(11-19)



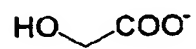
(11-15)



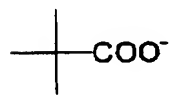
(11-20)



(11-16)

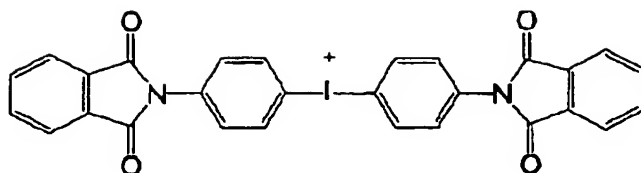


(11-21)



61

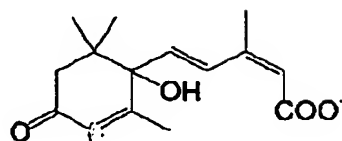
62



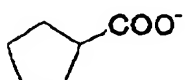
(1 J - 1)



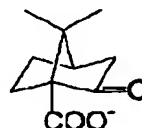
(1 J - 6)



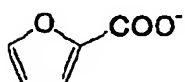
(1 J - 2)



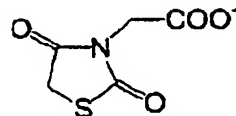
(1 J - 7)



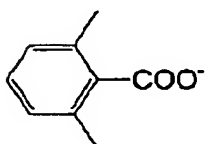
(1 J - 3)



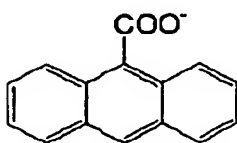
(1 J - 8)



(1 J - 4)



(1 J - 5)

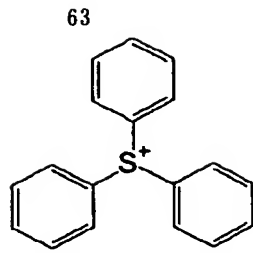


【0059】スルホニウム骨格の好ましい構造としては感度、安定性の面からトリアリールスルホニウム骨格が好ましく、アリール基は前述のアリール基と同様置換されていてもよい。次に、好ましいスルホニウム塩（スル

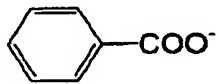
ホニウムを対カチオンとする）化合物〔例示化合物（S A-1）～例示化合物（S J-12）〕を例示する。

【0060】

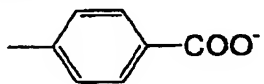
【化33】



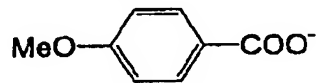
(SA-1)



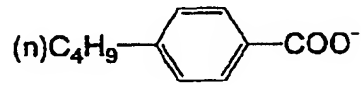
(SA-2)



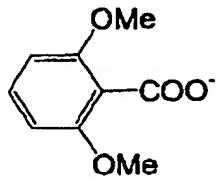
(SA-3)



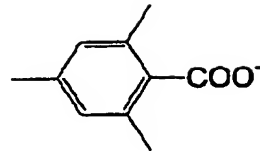
(SA-4)



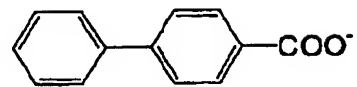
(SA-5)



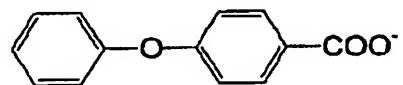
(SA-6)



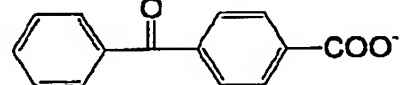
(SA-7)



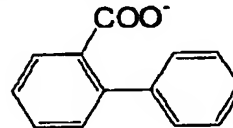
(SA-8)



(SA-9)



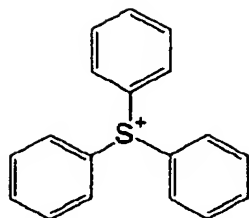
(SA-10)



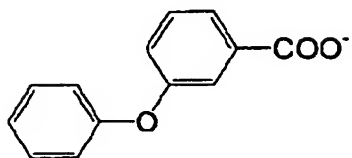
[0061]

[化34]

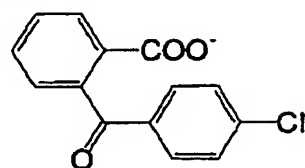
65



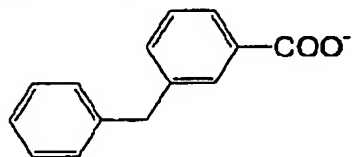
(SA-11)



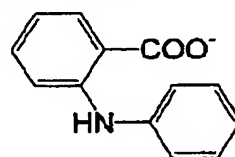
(SA-15)



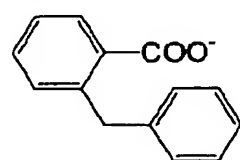
(SA-12)



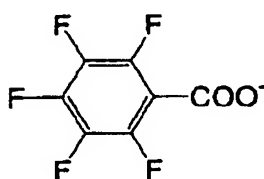
(SA-16)



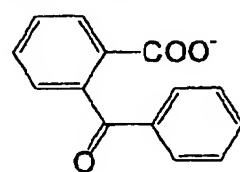
(SA-13)



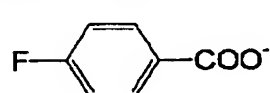
(SA-17)



(SA-14)



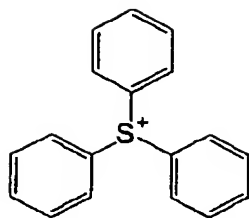
(SA-18)



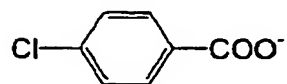
[0062]

[化35]

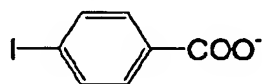
67



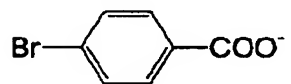
(SA-19)



(SA-20)



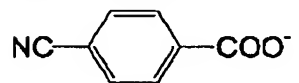
(SA-21)



(SA-22)



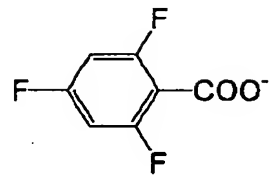
(SA-23)



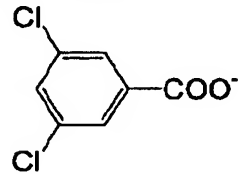
[0063]

68

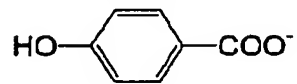
(SA-24)



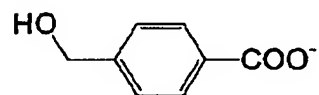
(SA-25)



(SA-26)

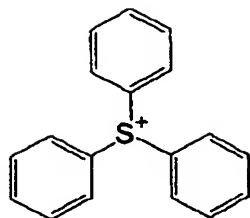


(SA-27)

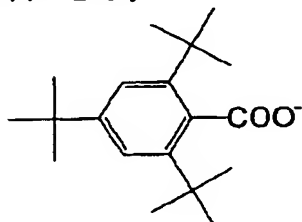


[化36]

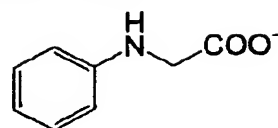
69



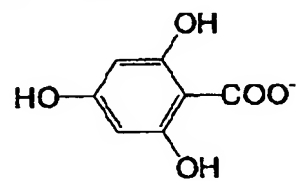
(SA-28)



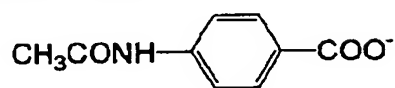
(SA-33)



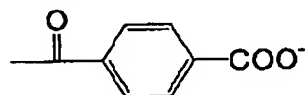
(SA-34)



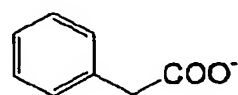
(SA-29)



(SA-30)



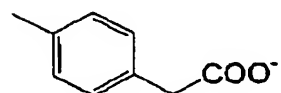
(SA-35)



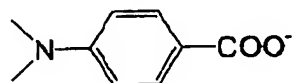
(SA-31)



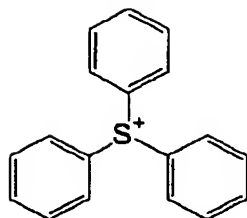
(SA-36)



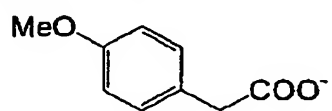
(SA-32)



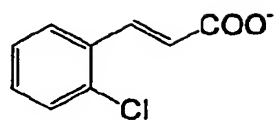
71



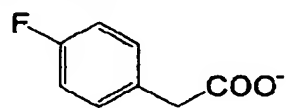
(SA-37)



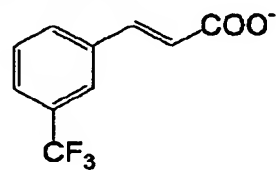
(SA-41)



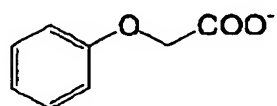
(SA-38)



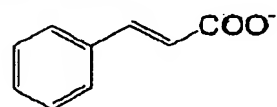
(SA-42)



(SA-39)



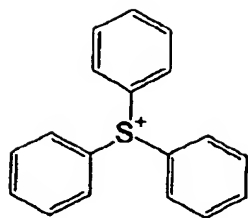
(SA-40)



[0065]

[化38]

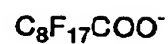
73



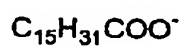
(SB-1)



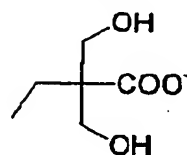
(SB-7)



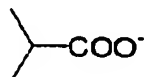
(SB-2)



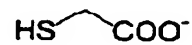
(SB-8)



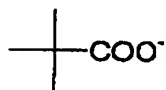
(SB-3)



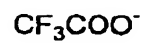
(SB-9)



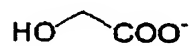
(SB-4)



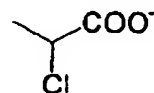
(SB-10)



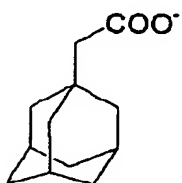
(SB-5)



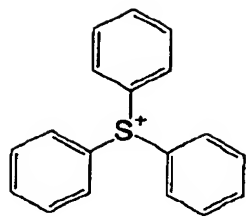
(SB-11)



(SB-6)



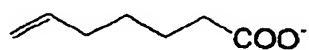
75



(SB-12)



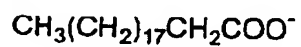
(SB-13)



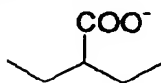
(SB-14)



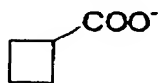
(SB-15)



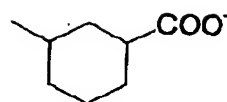
(SB-16)



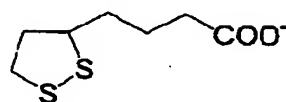
(SB-17)



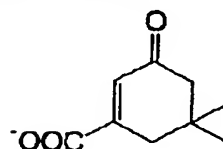
(SB-18)



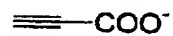
(SB-19)



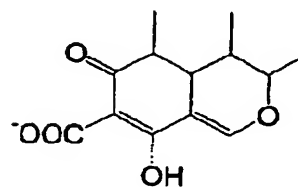
(SB-20)

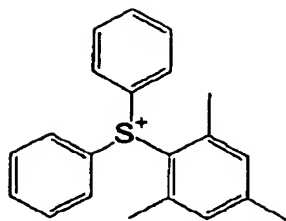


(SB-21)

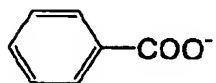


(SB-22)

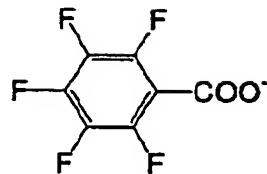




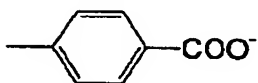
(SC-1)



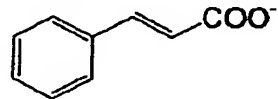
(SC-5)



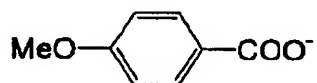
(SC-2)



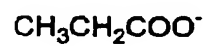
(SC-6)



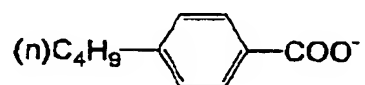
(SC-3)



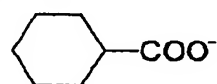
(SC-7)



(SC-4)



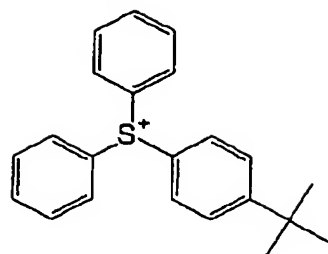
(SC-8)



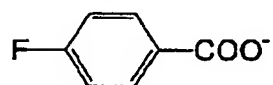
[0068]

[化41]

79



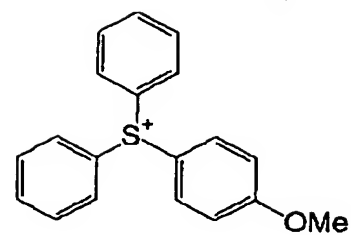
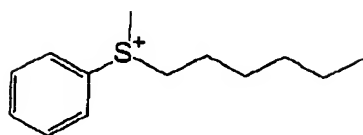
(SD-1)



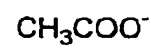
(SD-2)



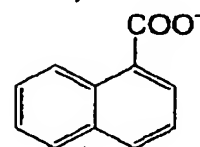
[0069]



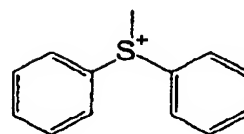
(SE-1)



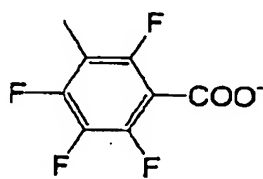
(SE-2)



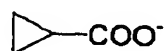
[化42]



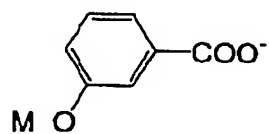
(SF-1)



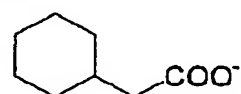
(SF-2)



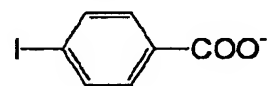
(SF-3)



(SG-1)



(SG-2)



(42)

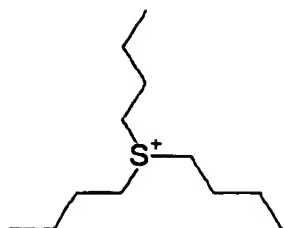
特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 5 0

82

[0 0 7 0]

[化 4 3]

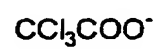
81



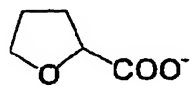
[0 0 7 1]

[化 4 4]

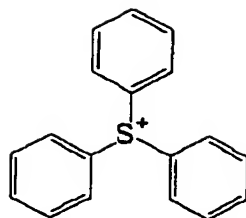
(S H - 1)



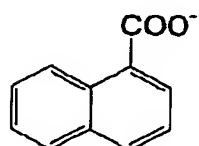
(S H - 2)



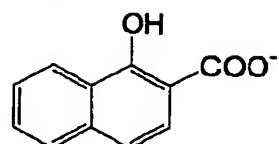
83



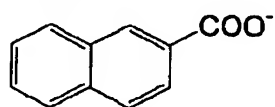
(S I - 1)



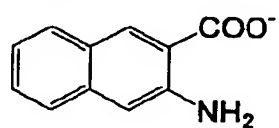
(S I - 5)



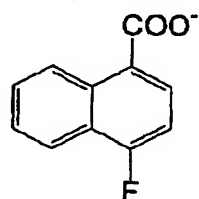
(S I - 2)



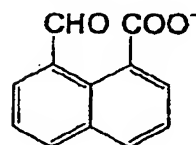
(S I - 6)



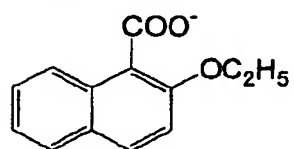
(S I - 3)



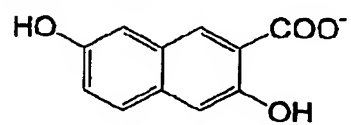
(S I - 7)



(S I - 4)



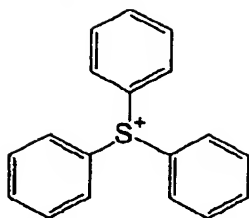
(S I - 8)



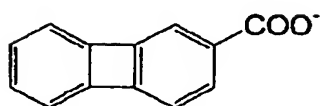
[0 0 7 2]

[化 4 5]

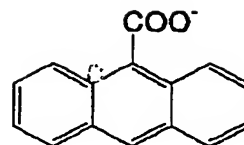
85



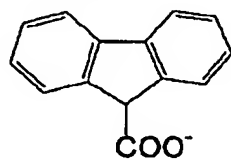
(S I - 9)



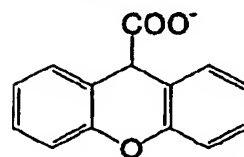
(S I - 13)



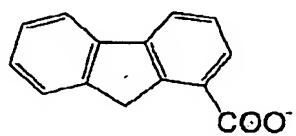
(S I - 10)



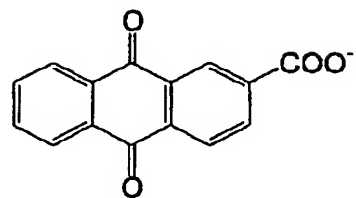
(S I - 14)



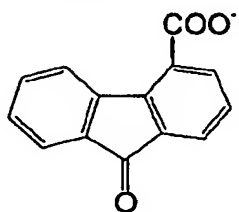
(S I - 11)



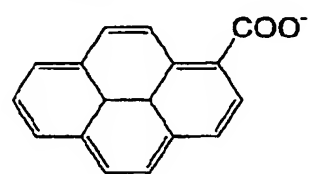
(S I - 15)



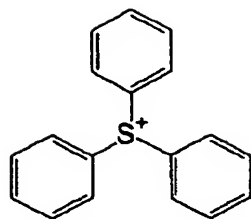
(S I - 12)



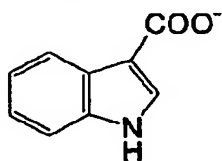
(S I - 16)



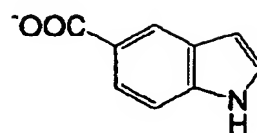
87



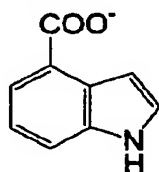
(S J-1)



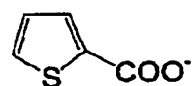
(S J-5)



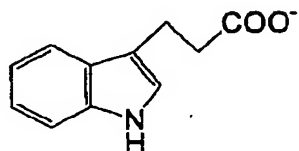
(S J-2)



(S J-6)



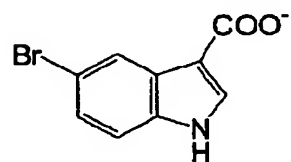
(S J-3)



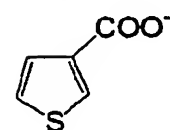
(S J-7)



(S J-4)



(S J-8)



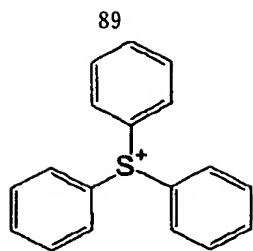
【0074】

【化47】

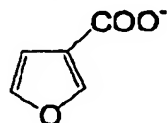
【0075】本発明に係る溶解抑制剤において、カチオン部 ($R-COO^-$) を形成するのに適するカルボン酸 ($R-COOH$) の例を以下に示す。

【0076】

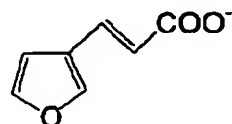
【化 48】



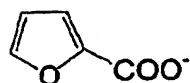
(S J-9)



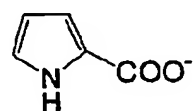
(S J-10)



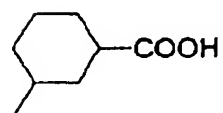
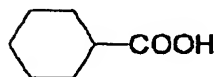
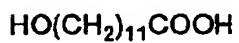
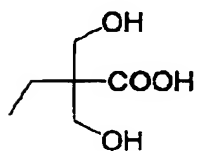
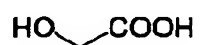
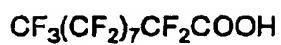
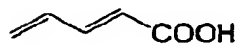
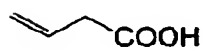
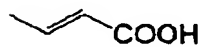
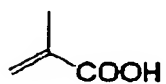
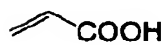
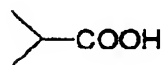
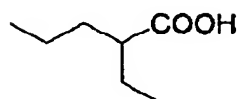
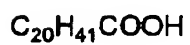
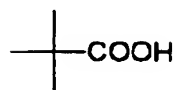
(S J-11)



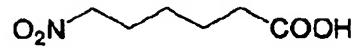
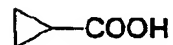
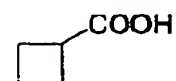
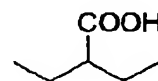
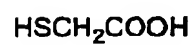
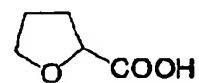
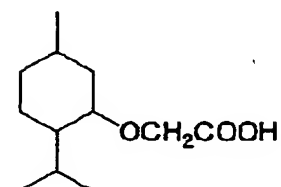
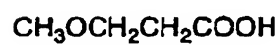
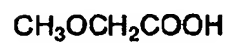
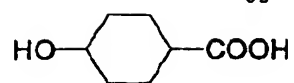
(S J-12)



91



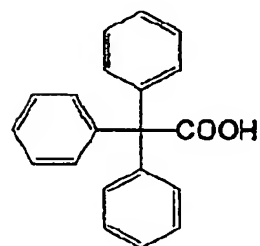
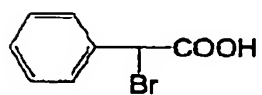
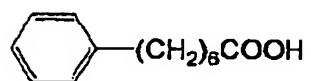
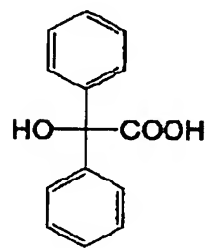
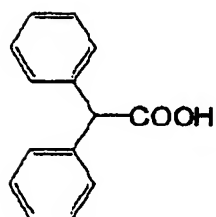
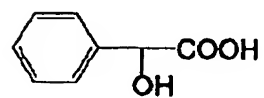
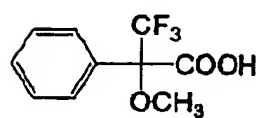
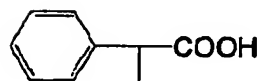
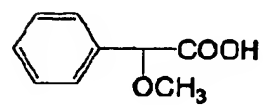
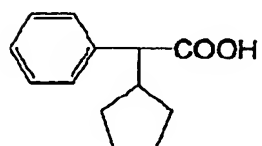
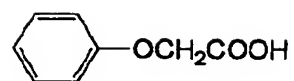
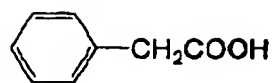
92



[0 0 7 7]

[化 4 9]

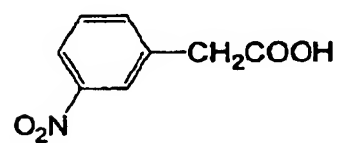
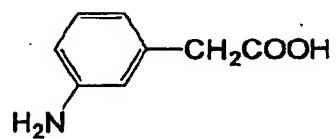
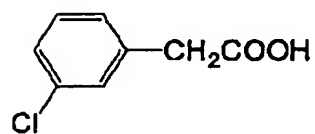
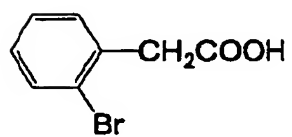
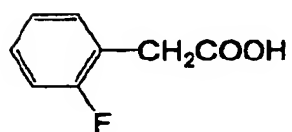
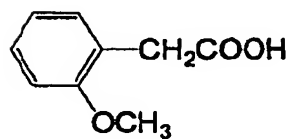
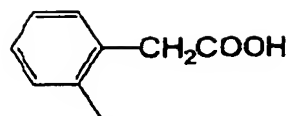
93



【 0 0 7 8 】

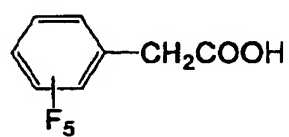
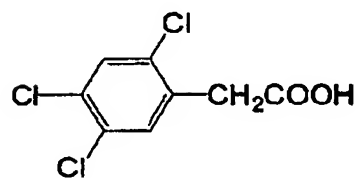
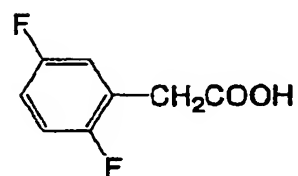
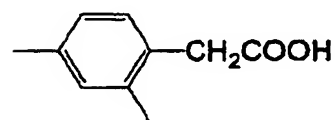
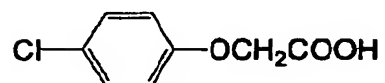
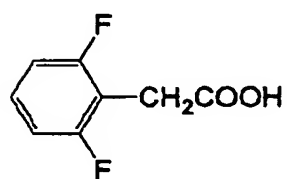
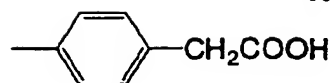
【 化 5 0 】

95

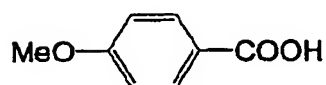
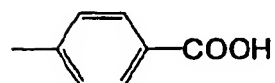
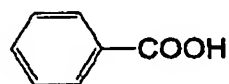
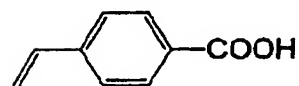
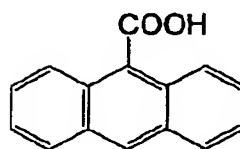
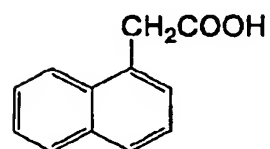
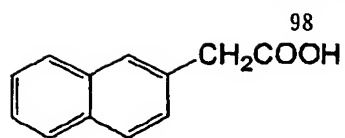
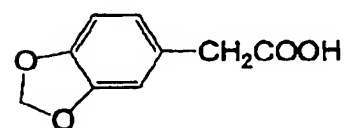
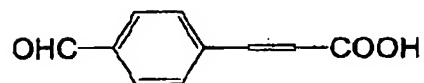
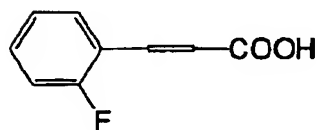
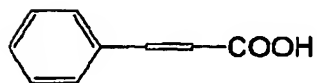
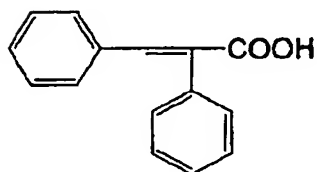
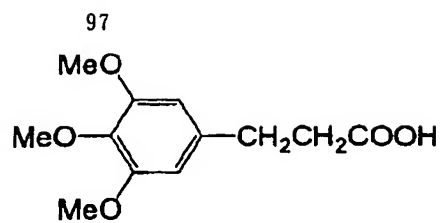


【0079】

96



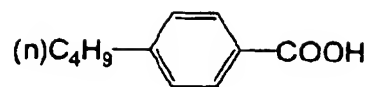
【化51】



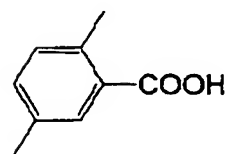
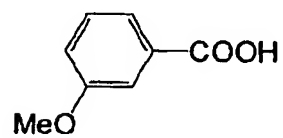
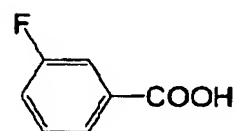
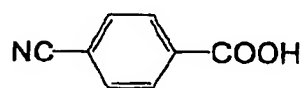
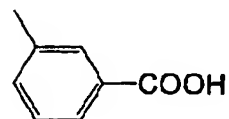
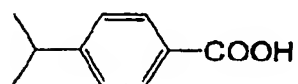
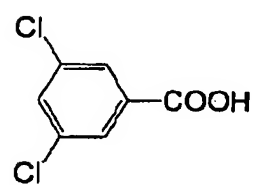
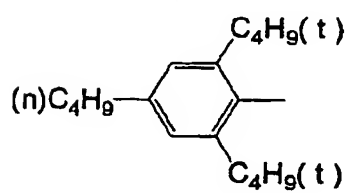
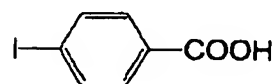
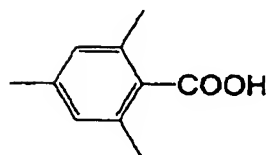
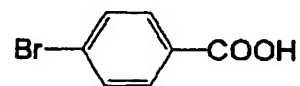
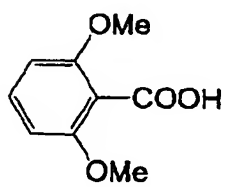
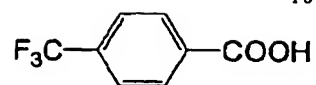
【 0 0 8 0 】

【 化 5 2 】

99

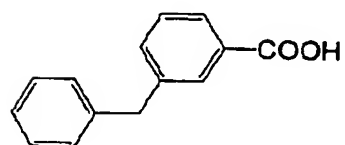
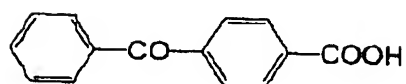
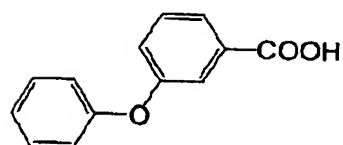
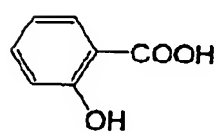
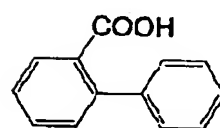
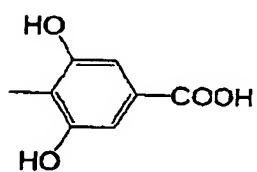
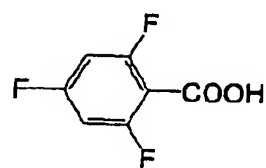
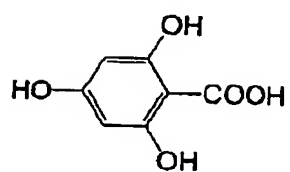
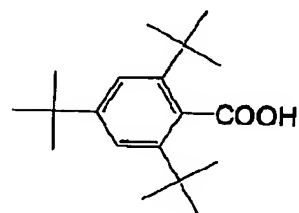
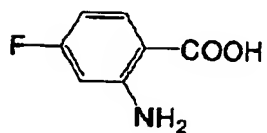
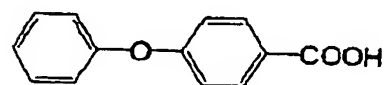
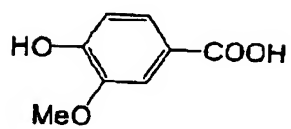
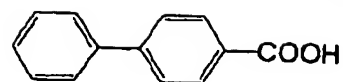
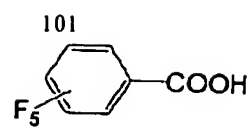


100



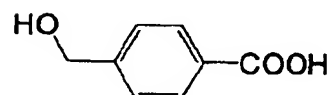
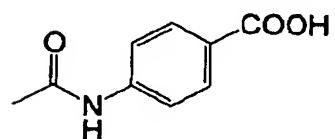
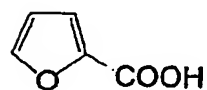
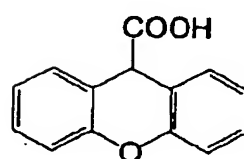
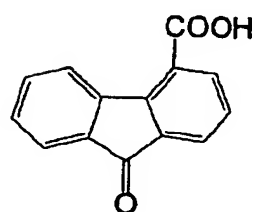
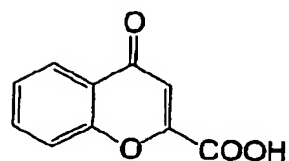
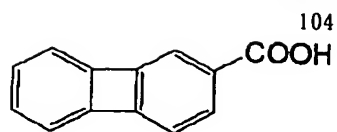
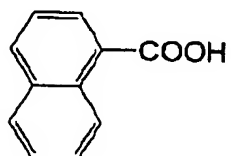
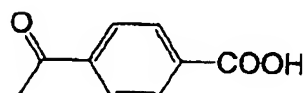
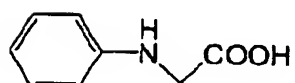
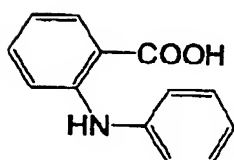
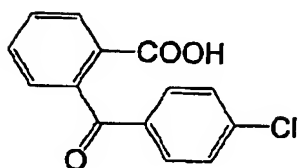
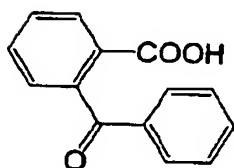
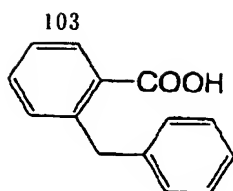
【 0 0 8 1 】

【 化 5 3 】



【 0 0 8 2 】

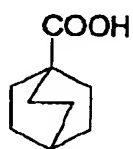
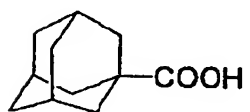
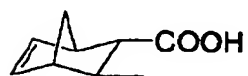
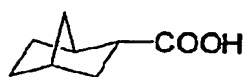
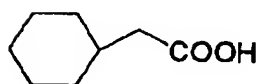
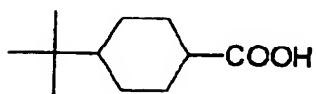
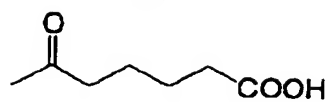
【 化 5 4 】



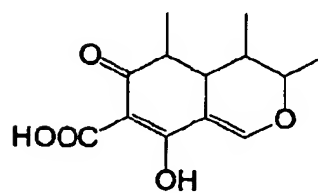
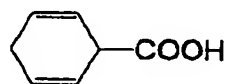
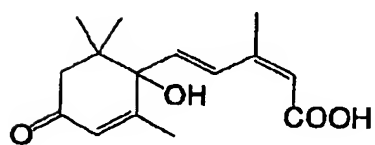
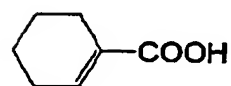
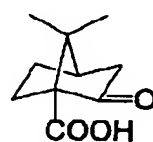
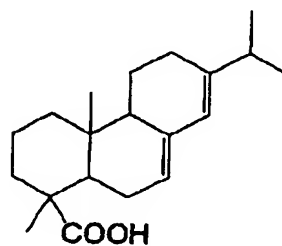
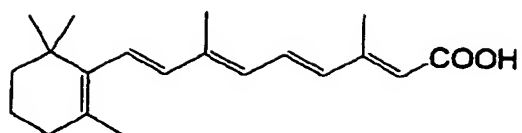
[0 0 8 3]

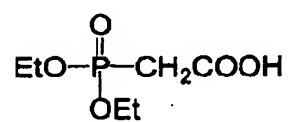
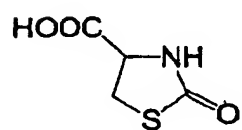
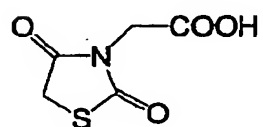
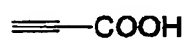
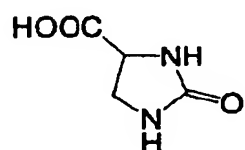
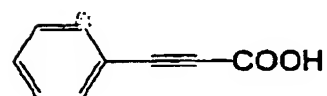
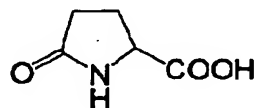
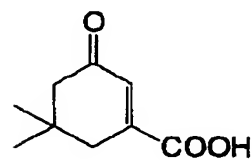
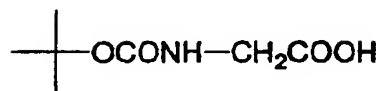
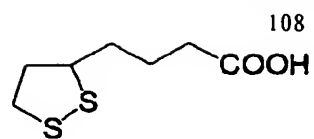
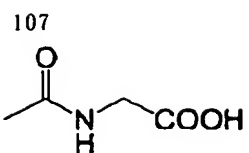
[化 5 5]

105



106

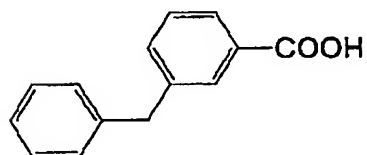
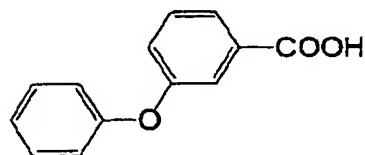
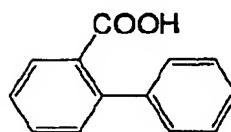
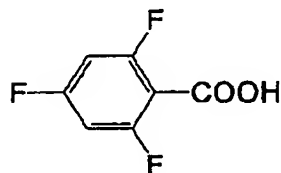
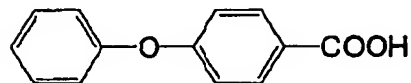
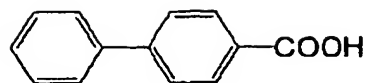
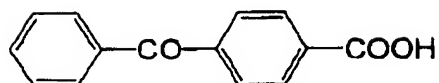
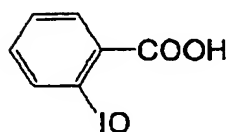
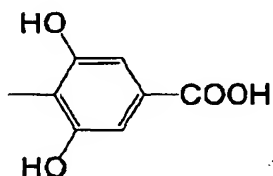
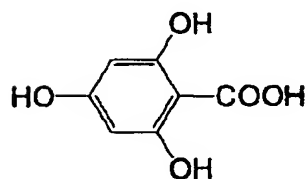
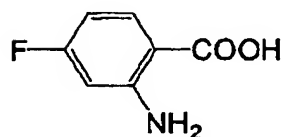
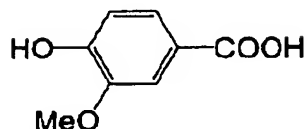
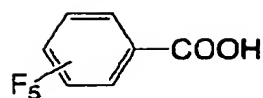




【 0 0 8 5 】

【 化 5 7 】

109



【0086】なお、この一般式(A)で表され、一般式(C)におけるアニオン部を有する化合物の代表的な合成例は、本願出願人が先に提案した特願2000-160323号明細書の段落番号〔0057〕乃至〔0060〕に記載されている。

【0087】本発明の画像形成材料の記録層には、前記一般式(A)で表される溶解抑制剤は、記録層を構成する全固形分中、0.5~20重量%含有されることが好ましい。含有量が多すぎると記録層の被膜特性や感度が低下する傾向があり、含有量が少なすぎると溶解抑制向

上効果が小さくなる。

【0088】〔(1) 水不溶性且つアルカリ可溶性高分子化合物〕本発明で使用される水不溶性且つアルカリ可溶性高分子化合物(以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する)としては、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。中でも、下記(1)~(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖および/または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0089】 (1) フェノール基 ($-Ar-OH$)
 (2) スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$)
 (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)

$[-SO_2NHCOR, -SO_2NH-SO_2R, -CONH-SO_2R]$

(4) カルボン酸基 ($-CO_2H$)

(5) スルホン酸基 ($-SO_3H$)

(6) リン酸基 ($-OPO_3H_2$)

【0090】 上記 (1) ~ (6) 中、 Ar は置換基を有していてもよい 2 価のアリール連結基を表し、 R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0091】 上記 (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性高分子の中でも、(1) フェノール基、(2) スルホンアミド基および (3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子が好ましく、特に、

(1) フェノール基または (2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0092】 上記 (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 m -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 p -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、

m - p -混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール (m -、 p -、または m - p -混合のいずれでもよい) とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げるができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

10 【0093】 フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0094】 (2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式 (a) ~ 一般式 (e) で示される化合物が挙げられる。

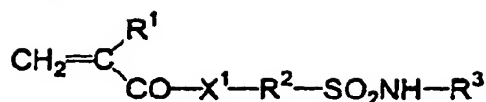
【0095】

【化 58】

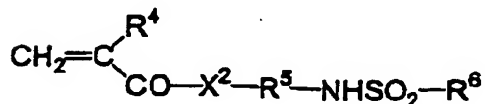
20

113

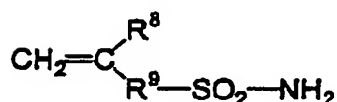
114



一般式 (a)



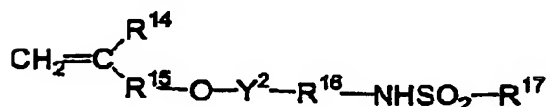
一般式 (b)



一般式 (c)



一般式 (d)



一般式 (e)

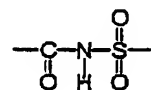
【0096】式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7-$ を示す。 R^1 及び R^4 は、それぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^2 、 R^5 、 R^8 、 R^{12} 及び R^{16} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 及び R^{13} は、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 及び R^{17} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^9 、 R^{10} 及び R^{14} は、水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{11} 及び R^{15} は、それぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ単結合又は $-\text{CO}-$ を表す。具体的には、 m -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0097】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1 分子中に、下記式で表わされる活性イミド基と、重合可

能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0098】

【化59】



【0099】このような化合物としては、具体的には、 N -(p -トルエンスルホニル)メタクリルアミド、 N -(p -トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

40 【0100】(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性高分子として

は、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0101】ボジ型記録層に用いるアルカリ可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に 1 種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0102】前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に 10 モル%以上含まれているものが好ましく、20 モル%以上含まれているものがより好ましい。10 モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【0103】本発明のアルカリ可溶性高分子としては、ノボラック樹脂が好ましい。また、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの 2 種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら 2 種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は 50 : 50 から 5 : 95 の範囲にあることが好ましく、40 : 60 から 10 : 90 の範囲にあることが特に好ましい。

【0104】本発明において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは 10 モル%以上含むことが好ましく、20 モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が 10 モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0105】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(m1)～(m12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は 2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ

ル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0106】(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0107】アルカリ可溶性高分子は、その重量平均分子量が 500 以上であることが画像形成性の点で好ましく、1,000～700,000 であることがより好ましい。また、その数平均分子量が 500 以上であることが好ましく、750～650,000 であることがより好ましい。分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は 1.1～10 であることが好ましい。

【0108】また、これらのアルカリ可溶性高分子は単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、本発明者らが先に提出した特開2000-241972号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ可溶性高分子などを併用してもよい。

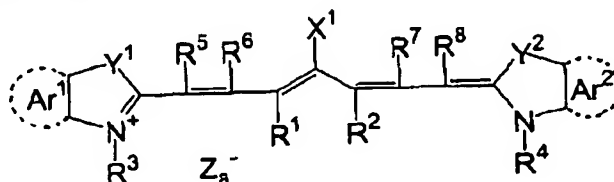
【0109】本発明におけるアルカリ可溶性高分子は、その合計の含有量が、記録層全固形分中、30～98重量%が好ましく、40～95重量%がより好ましい。含有量が30重量%未満である場合には、耐久性が悪化する傾向にあり、また、98重量%を超える場合には、感度、画像形成性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0110】〔(2) 赤外線を吸収し熱を発生する化合物〕本発明において用いられる赤外線を吸収し熱を発生する化合物(以下、適宜、赤外線吸収剤と称する)としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から波長760nmから1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【0111】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキシノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0112】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等

一般式(a)



【0117】一般式(a)中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X¹-L¹又は以下に示す基を表す。ここで、X¹は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L¹

に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノロン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0113】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0114】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、

(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0115】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキシノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)～一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の重合性組成中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0116】

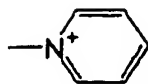
【化60】

は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、

S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

【0118】

【化61】



【0119】R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R¹及びR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0120】Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基と

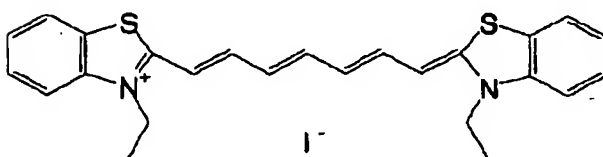
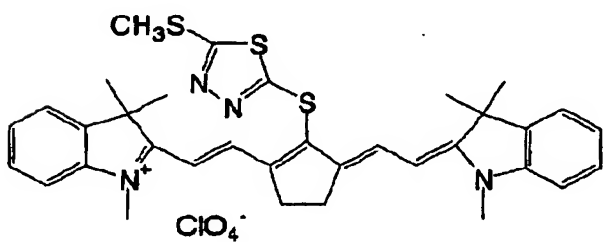
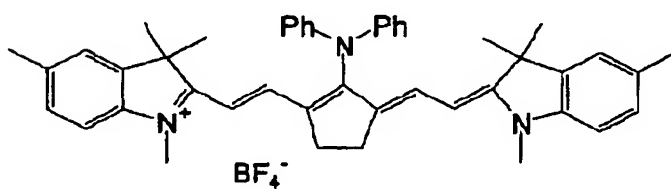
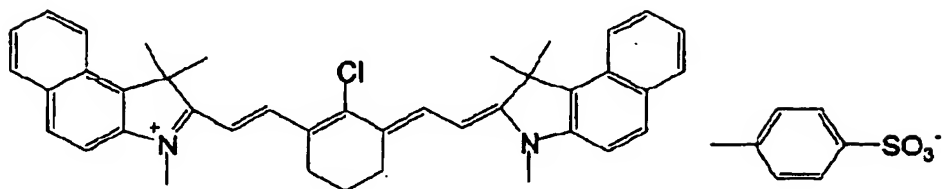
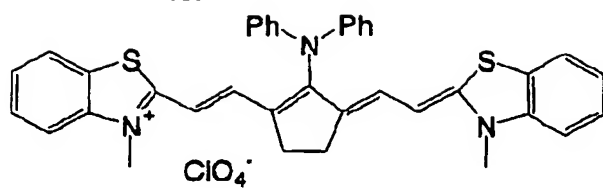
しては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹～R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Za⁻は必要ない。好ましいZa⁻は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0121】本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特願平11-310623号明細書の段落番号【0017】～【0019】、特願2000-224031号明細書の段落番号【0012】～【0038】、特願2000-211147号明細書の段落番号【0012】～【0023】に記載されたものを挙げることができる。

【0122】

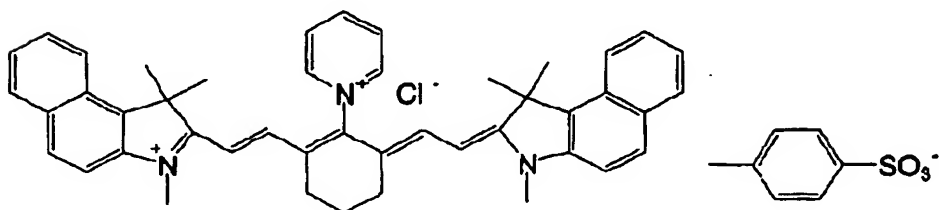
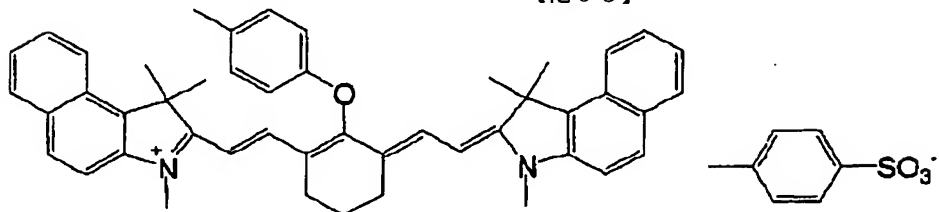
【化62】

121



[0 1 2 3]

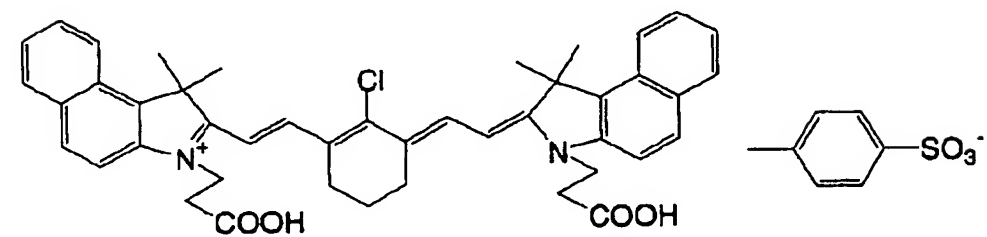
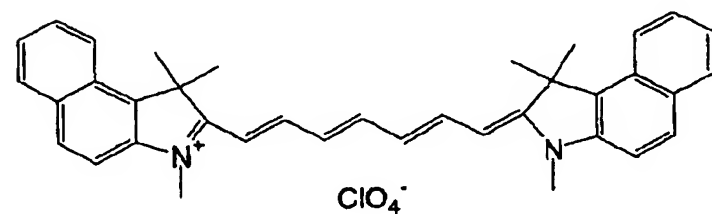
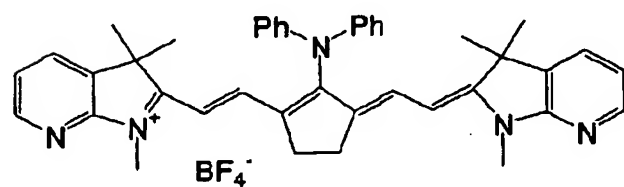
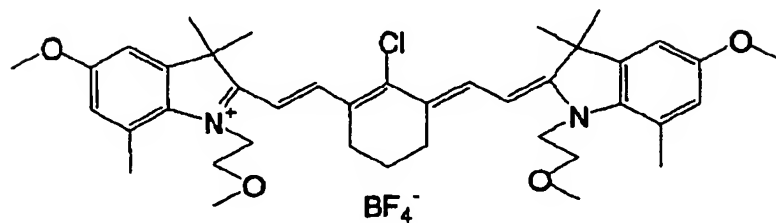
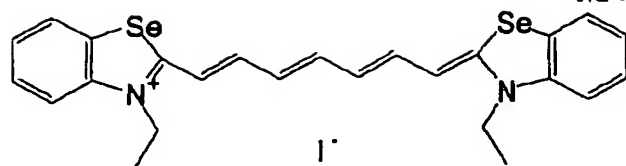
[化 6 3]



【0124】

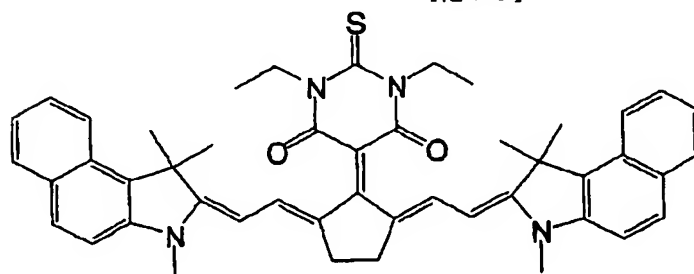
123

【化64】



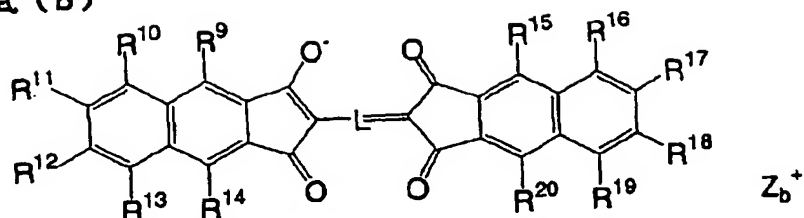
【0125】

【化65】



【0126】

【化66】

125
一般式 (b)

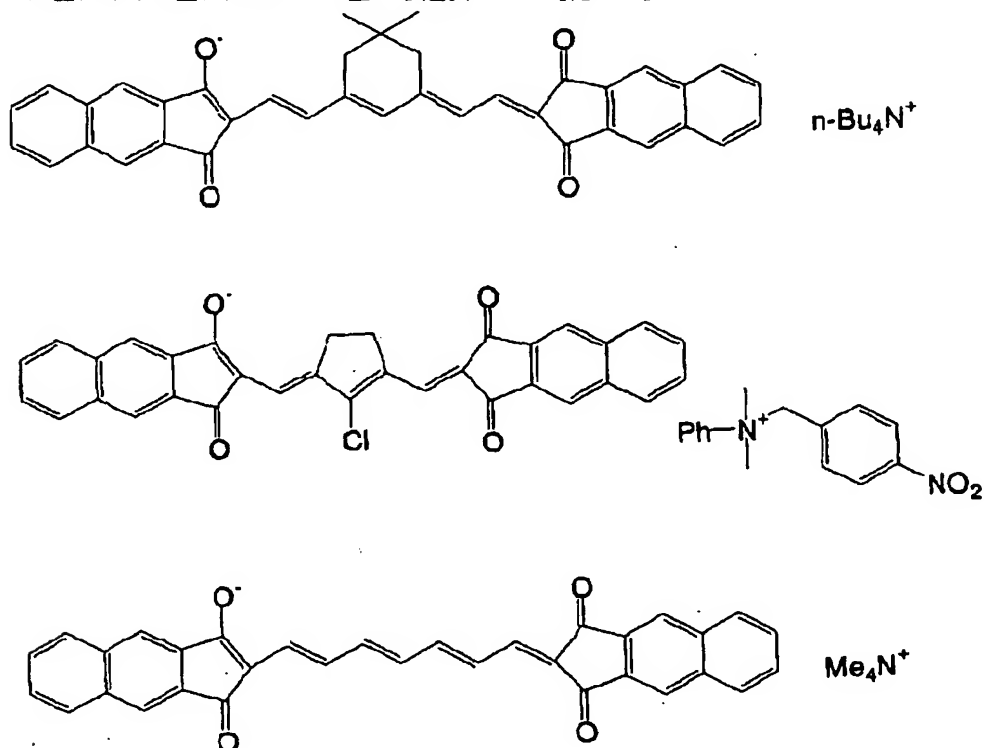
【0127】前記一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Zb⁺ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni⁺, K⁺, Li⁺) などが挙げられる。R⁹ ~ R¹⁴ 及び R¹⁵ ~ R²⁰ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択

される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、R⁹ ~ R¹⁴ 及び R¹⁵ ~ R²⁰ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0128】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0129】

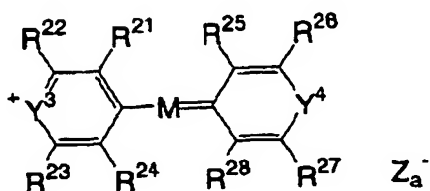
【化 67】



【0130】

【化 68】

一般式 (c)



【0131】前記一般式 (c) 中、Y³ 及び Y⁴ は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。

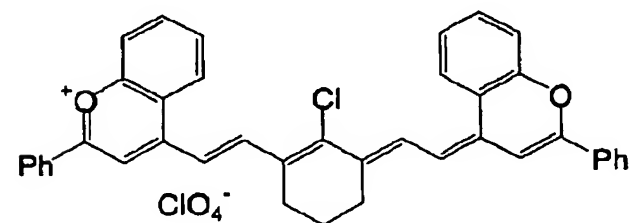
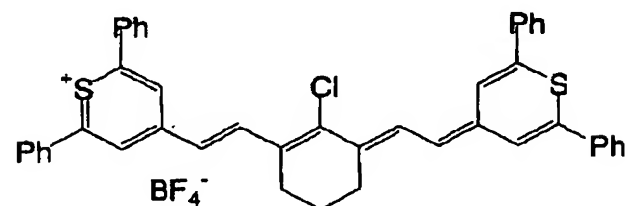
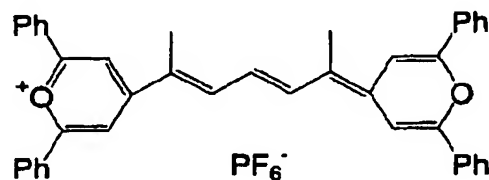
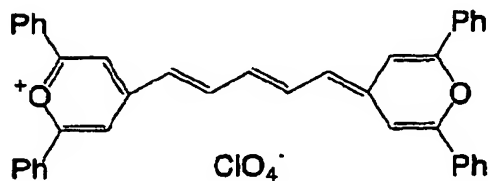
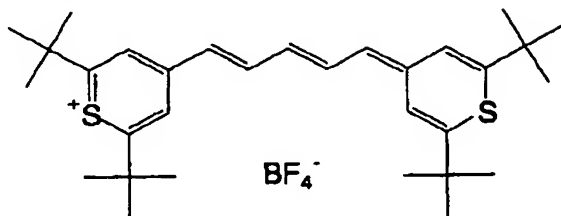
R²¹ ~ R²⁴ 及び R²⁵ ~ R²⁸ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 Z^{a-} は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における Z^{a-}

50 と同義である。

【0132】本発明において、好適に用いることのできる一般式(c)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0133】

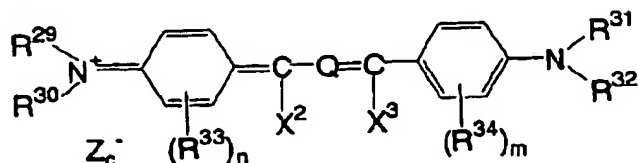
【化69】



【0134】

【化70】

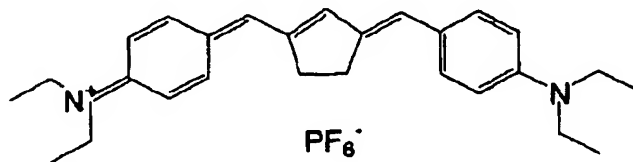
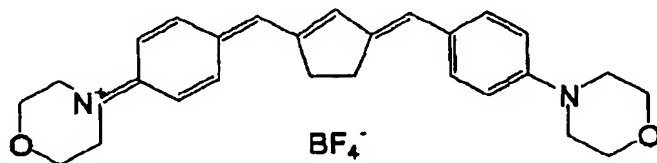
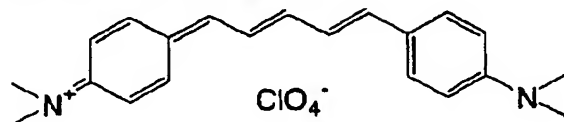
一般式(d)



【0135】前記一般式(d)中、 R^{29} ないし R^{31} は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 R^{33} 及び R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキ

シ基、又はハロゲン原子を示す。 n 及び m は各々独立に0ないし4の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、又は R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} 及び

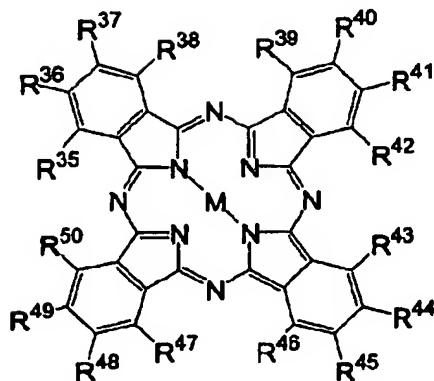
／又は R^{30} は R^{33} と、また R^{31} 及び／又は R^{32} は R^{34} と結合して環を形成しても良く、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士あるいは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 及び X^2 は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 X^1 及び X^2 の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造



【0138】

【化72】

一般式 (e)

【0139】前記一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$ はそれぞれ

を形成してもよい。 Zc^- は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における Za^- と同義である。

【0136】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0137】

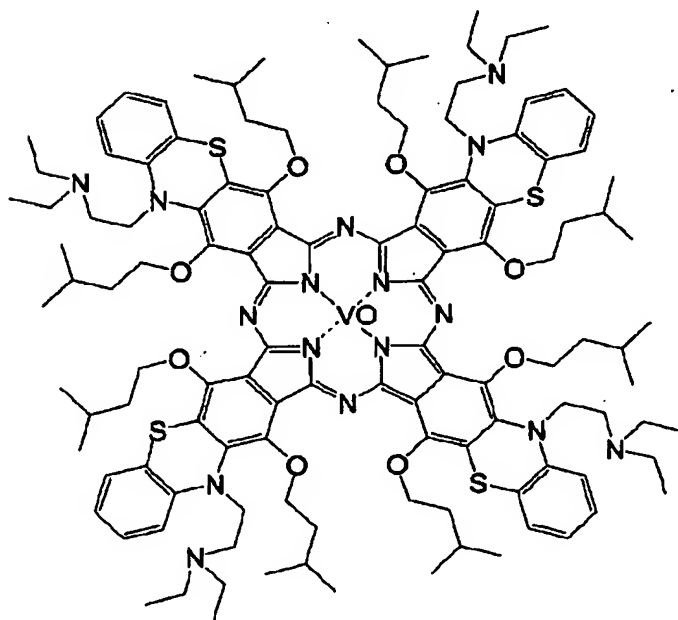
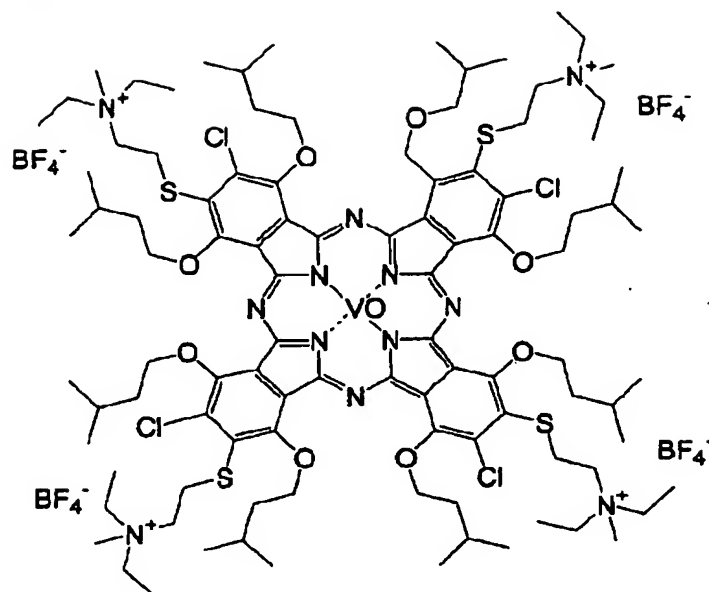
【化71】

れ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。 M は 2 つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表の I A、II A、II IB、IV B 族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

40 【0140】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0141】

【化73】



【0142】本発明において赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

【0143】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、

ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0144】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面

処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、
「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び
「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に
記載されている。

【0145】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0146】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0147】これらの顔料もしくは染料は、記録層を構成する全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは0.1~10重量%の割合で添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。

【0148】〔その他の成分〕本発明のポジ型記録層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、本発明の効果を損なわない限りにおいて種々の添加剤を併用することができる。例えば、汎用のオニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性高分子の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点で、好ましい。添加剤として使用されるオニウム塩としては、一般的に広く使用されるジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0149】好適なキノンジアジド類としては α -キノンジアジド化合物を挙げる事ができる。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 α -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 α -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。 α -キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全

固形分に対し、1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。

【0150】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0151】また、本発明に係る記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251440号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0152】本発明における記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げる事ができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン化物と塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げる事ができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0153】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダ

ミンＢ（Ｃ１１４５１７０Ｂ）、マラカイトグリーン（Ｃ１４２０００）、メチレンブルー（Ｃ１５２０１５）などを挙げるができる。また、特開昭６２－２９３２４７号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、０．０１～１０重量％、好ましくは０．１～３重量％の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に、本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【０１５４】また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには、特開平８－２７６５５８号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物、及び、本発明者らが先に提案した特開平１１－１６０８６０号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物などを目的に応じて適宜添加することができる。

【０１５５】本発明の画像形成材料は記録層塗布液や保護層などの所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様にして形成することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－メトキシエチルアセテート、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは１～５０重量％である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版についていえば、一般的に０．５～５．０ｇ／㎡が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げるができる。本発明におけ

る記録層中には、塗布性を良好するための界面活性剤、例えば特開昭６２－１７０９５０号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、記録層全固形分中０．０１～１重量％、さらに好ましくは０．０５～０．５重量％である。

【０１５６】〔支持体〕本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が例示される。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々１０重量％以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ０．１ｍｍ～０．６ｍｍ程度、好ましくは０．１５ｍｍ～０．４ｍｍ、特に好ましくは０．２ｍｍ～０．３ｍｍである。

【０１５７】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭５４－６３９０２号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができ

る。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0158】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0159】本発明の画像形成材料は、支持体上にポジ型の記録層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0160】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、

メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0161】上記のようにして作成されたポジ型画像形成材料は、平版印刷版原版として有用であり、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0162】本発明の平版印刷版の現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同トリチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ

酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭 54-62004 号公報、特公昭 57-7427 号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0163】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の PS 版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0164】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0165】本発明の画像形成材料を平版印刷版原版として用いた場合においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の除去が行なわれる。このような除去は、例えば特公平 2-13293 号公報に記載されているような除去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 59-174842 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像

<下塗り液 1>

部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0166】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 61-2518 号、同 55-28062 号、特開昭 62-31859 号、同 61-159655 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0167】整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で $1 \sim 20$ 分の範囲が好ましい。

【0168】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0169】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

（実施例 1～4、比較例 1～5）

〔支持体の作製〕厚さ 0.30 mm のアルミニウム板（材質 1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 400 メッシュのパミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。このアルミニウム板を 45°C の 25% 水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに $2\% \text{ HNO}_3$ に 20 秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m^2 であった。次に、この板を $7\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ を電解液として電流密度 15 A/dm^2 で 3 g/m^2 の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液 1 を塗布し、 80°C で 30 秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 10 mg/m^2 であった。

141

- ・β-アラニン
- ・フェニルホスホン酸
- ・メタノール
- ・純水

142

- ・・・・0.10 g
- ・・・・0.05 g
- ・・・・40 g
- ・・・・60 g

【0170】〔記録層の形成〕下記ポジ型記録層用塗布液1を前記下塗り済のアルミニウム支持体表面にワイヤーで塗布し、120℃で1分間乾燥して記録層を形

成し、画像形成材料を得た。乾燥後の塗布量は、1.3 g/cm²であった。

<ポジ型記録層用塗布液1>

- ・ノボラック樹脂1 1.0 g
(m-, p-=6:4のクレゾールノボラック)
- ・溶解抑制剤(表1記載の化合物) 0.12 g
- ・赤外線吸収剤1(下記構造) 0.1 g
- ・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.01 g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.05 g
- ・γ-ブチロラクトン 3.0 g
- ・メチルエチルケトン 8.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7.0 g

【0171】

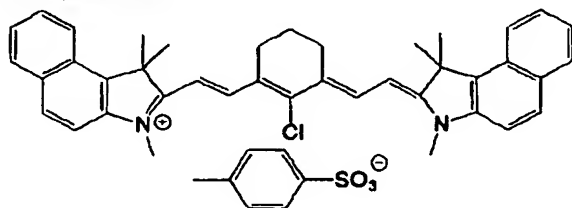
20 【表1】

	溶解抑制剤	感度 (mJ/cm ²)	耐傷性 (擦り回数)	電導度幅 (mS)
比較例1	I-1(比較化合物)	188	10.4	8
比較例2	I-2(比較化合物)	188	9.6	8
実施例1	I-3	100	9.8	10
実施例2	I-4	100	10.2	10
比較例3	I-5(比較化合物)	188	9.4	8
比較例4	I-6(比較化合物)	226	10.0	8
実施例3	I-7	133	10.6	10
実施例4	I-8	110	9.8	10
比較例5	なし	100	2.6	8

【0172】

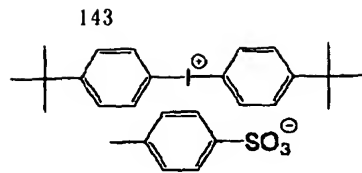
【化74】

赤外線吸収剤1

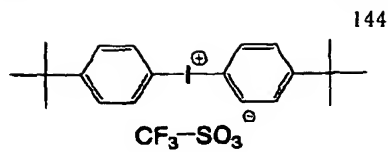


【0173】

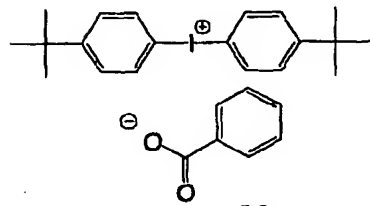
40 【化75】



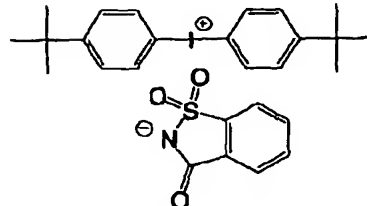
I-1



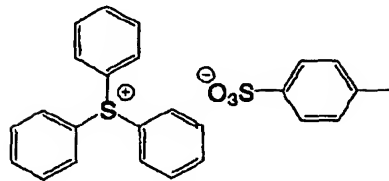
I-2



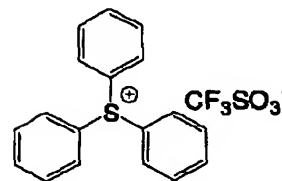
I-3



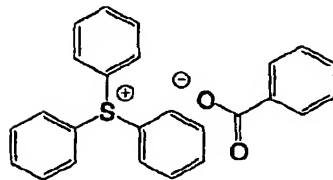
I-4



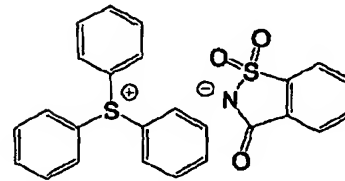
I-5



I-6



I-7



I-8

【0174】〔評価〕

(1. 感度) 得られた平版印刷版原版を、トレンドセッター3244 (クレオ社製) を用いて露光し、DT-1 (1:8 水希釈液) を用いて現像を行った。このとき露光量を変えて露光し、同一現像条件下で露光部が十分に現像される最低露光量を感度と定義し、下記耐傷性及び現像ラチチュードの評価結果とともに上記表1に併記した。

(2. 耐傷性) 感光層の耐傷性評価は、脱脂綿による擦り試験によって行った。こすり試験とは、脱脂綿を用いて感材表面を一定の力で擦り、脱脂綿擦りを行った未露光部が除去されてしまう擦り回数で耐傷性を判定する試験である。本評価においては、5 サンプルで試験を行い、その平均擦り回数を採用した。

(3. 現像ラチチュード)トレンドセッター3244 (クレオ社製) を用いて188 mJ/cm² の露光量で露光した平版印刷版原版を、前記DT-1 現像液の原液を適宜希釈し、電導度 (mS: ミリジーメンズ) を調節した現像液によって現像したとき、露光部が充分に除去される電導度と、未露光部が膜減りをお粉和にぎりぎり

の電導度とを測定し、それらの電導度の差 (電導度幅) を現像ラチチュードの指針とし、その差が大きいものほど現像ラチチュードに優れると判定する。

【0175】表1に示すように、本発明に係る溶解抑制剤である (I-3)、(I-4)、(I-7)、(I-8) を用いた実施例1~4の平版印刷版原版は、感度と耐傷性の両立を達成し、現像ラチチュードにも優れていることが分かる。また、溶解抑制剤として、本発明の範囲外のアニオン部を有する化合物を用いた比較例1~4においては、溶解抑制剤を用いない比較例5よりも耐傷性に対する向上効果は見られるものの、感度が低下する傾向にあることがわかる。

【0176】(実施例6~8、比較例6~10)

〔共重合体1の合成〕攪拌後、冷却管及び滴下ロートを備えた500 ml 三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0 g (0.36 モル)、クロロギ酸エチル39.1 g (0.36 モル) 及びアセトニトリル200 ml を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4 g (0.36 モル) を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、

氷水浴をとり去り、室温下で 30 分間混合物を攪拌した。

【0177】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド 51.7 g (0.30 モル) を加え、油浴にて 70℃ に温めながら混合物を 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30 分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水 500 ml でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することにより N-(p-アミノスルホンルフェニル) メタクリルアミドの白色固体が得られた (収量 46.9 g)。

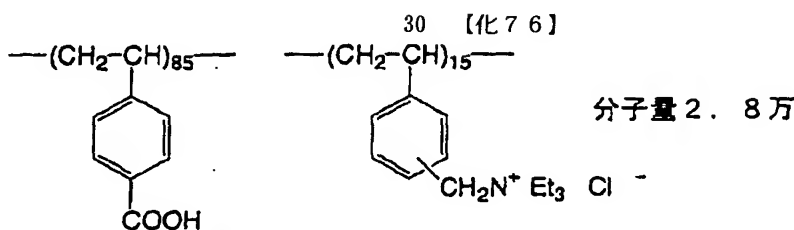
【0178】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた 20 ml 三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホンルフェニル) メタクリルアミド 4.61 g (0.0192 モル)、メタクリル酸エチル 2.58 g (0.0258 モル)、アクリロニトリル 0.80 g (0.015 モル) 及び N,N-ジメチルアセトアミド 20 g を入れ、湯水浴により 65℃ に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製) 0.15 g を加え 65℃ に保ちながら窒素気流下 2 時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらに N-(p-アミノスルホンルフェニル) メタクリルアミド 4.61 g、メタクリル酸メチル 2.58 g、アクリロニトリル 0.80 g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-

<下塗り液 2>

- ・分子量 2.8 万の下記共重合体
- ・メタノール
- ・水

0.3 g
100 g
1 g

【0181】



【0182】以下の記録層塗布液 2 を調整した。得られた下塗り済の基板に、この記録層塗布液 2 を塗布量が

<記録層塗布液 2>

- ・フッ素含有ポリマー (下記構造) 0.03 g
- ・共重合体 1 0.75 g
- ・ノボラック樹脂 1 0.20 g
- ・溶解抑制剤 (表 2 記載の化合物) 0.05 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.03 g
- ・ピリリウム染料 B (下記構造) 0.017 g
- ・ピクトリアピュアブルー BOH の対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.015 g
- ・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロリン酸塩 0.02 g
- ・ステアリン酸 n-ドデシル 0.03 g

65」0.15 g の混合物を 2 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに 65℃ で 2 時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール 40 g を混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水 2 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30 分間混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより 15 g の白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体 1 の重量平均分子量 (ポリスチレン標準) を測定したところ 54,000 であった。

【0179】〔基板の作製〕厚み 0.3 mm のアルミニウム板 (材質 1050) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 400 メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を 45℃ の 2.5% 水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに 20% 硝酸に 20 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m² であった。次にこの板を 7% 硫酸を電解液として電流密度 15 A/dm² で 3 g/m² の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム 2.5 重量% 水溶液で 30℃ で 10 秒処理し、下記下塗り液 2 を塗布し、塗膜を 80℃ で 15 秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は 15 mg/m² であった。

【0180】

1.2 g/m² になるよう塗布し、平版印刷版原版を得た。

147

- ・フッ素系界面活性剤
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・γ-ブチロラクトン
- ・メチルエチルケトン
- ・1-メトキシ-2-プロパノール

148

0.05 g
10 g
10 g
8 g

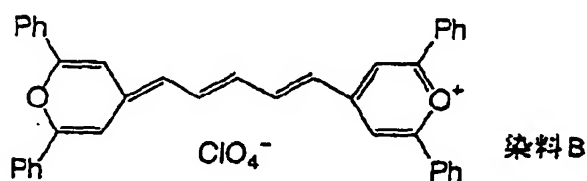
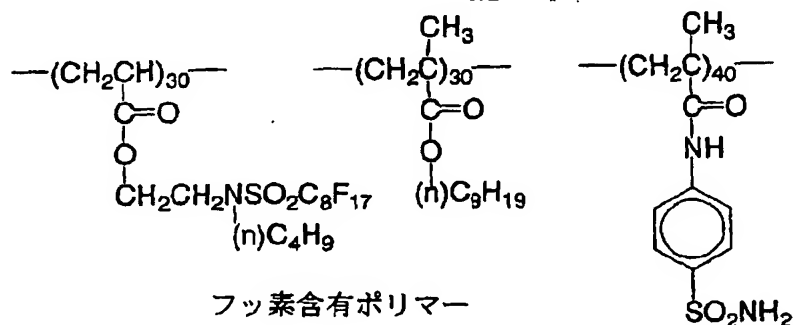
【0183】

【表2】

	溶解抑制剤	感度 (mJ/cm ²)	耐傷性 (擦り回数)	電導度幅 (mS)
比較例6	I-1(比較化合物)	133	5.2	6
比較例7	I-2(比較化合物)	133	4.8	6
実施例5	I-3	80	5.0	10
実施例6	I-4	80	4.8	10
比較例8	I-5(比較化合物)	150	5.2	6
比較例9	I-6(比較化合物)	188	4.6	6
実施例7	I-7	100	6.0	10
実施例8	I-8	80	5.8	10
比較例10	なし	80	1.2	6

【0184】

【化77】



【0185】得られた各平版印刷版原版を、実施例1と同様に、感度と耐傷性を評価した。結果を上記表2に併記した。表2に示すように、2種のバインダーを併用した相分離型の記録層の場合においても、同様の傾向が見られ、本発明に係る溶解抑制剤である(I-3)、(I-4)、(I-7)、(I-8)を用いた実施例5～8の平版印刷版原版は、感度と耐傷性の両立を達成し

ていることが分かる。また、溶解抑制剤として、本発明の範囲外のアニオン部を有する化合物を用いた比較例6～9においては、溶解抑制剤を用いない比較例10よりも耐傷性に向上効果は見られるものの、感度が低下する傾向にあることがわかる。

【0186】(実施例9～12、比較例11～15)

[基板の作製] 厚み0.3mmのアルミニウム板(材質

1050) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、前記下塗り液2を塗布し、塗膜を90℃で1分

乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m²であった。得られた基板に以下の記録層塗布液3-Aを塗布し、130℃で1分間乾燥して、(A)層を形成した。乾燥後の塗布量は1.3g/m²であった。その後、以下の記録層塗布液3-Bを塗布し、110℃で1分間乾燥して、(B)層(上層)を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の感光液の合計塗布量は1.8g/m²であった。

【0187】

<記録層塗布液3-A>

・共重合体1	0.75g
・赤外線吸収剤1	0.02g
・p-トルエンスルホン酸	0.002g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.05g
・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
・γ-ブチロラクトン	8g
・メチルエチルケトン	7g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7g

【0188】

<記録層塗布液3-B>

・ノボラック樹脂1	0.25g
・赤外線吸収剤1	0.03g
・溶解抑制剤(表3記載の化合物)	0.03g
・ステアリン酸n-ドデシル	0.02g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.01g
・メチルエチルケトン	7g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7g

【0189】

【表3】

	溶解抑制剤	感度 (mJ / cm^2)	耐傷性 (擦り回数)	電導度幅 (mS)
比較例 1 1	I-1 (比較化合物)	1 8 8	2 0 以上	1 0
比較例 1 2	I-2 (比較化合物)	1 6 6	2 0 以上	1 0
実施例 9	I-3	1 3 3	2 0 以上	1 4
実施例 1 0	I-4	1 3 3	2 0 以上	1 4
比較例 1 3	I-5 (比較化合物)	1 8 8	2 0 以上	1 0
比較例 1 4	I-6 (比較化合物)	2 0 0	2 0 以上	1 0
実施例 1 1	I-7	1 3 3	2 0 以上	1 4
実施例 1 2	I-8	1 3 3	2 0 以上	1 4
比較例 1 5	なし	1 3 3	1 2 . 2	1 0

【0190】得られた各平版印刷版原版を、実施例 1 と同様にして、感度と耐傷性を評価した。結果を上記表 3 に併記した。表 3 に示すように、重層構造の記録層の場合においても、同様の傾向が見られ、本発明に係る溶解抑制剤である (I-3)、(I-4)、(I-7)、(I-8) を用いた実施例 9 ~ 12 の平版印刷版原版は、感度と耐傷性の両立を達成していることが分かる。また、溶解抑制剤として、本発明の範囲外のアニオン部を有する化合物を用いた比較例 10 ~ 14 においては、

溶解抑制剤を用いない比較例 15 よりも耐傷性に向上効果は見られるものの、感度が低下する傾向にあることがわかる。

【0191】

【発明の効果】本発明のヒートモードによる記録可能なポジ型画像形成材料は、高感度な記録が可能であり、アルカリ現像時のラチチュード、及び、耐傷性に優れるという効果を奏する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA12 AA13 AB03
AC08 AD03 CC11 CC20 FA10
FA17
2H096 AA06 BA11 EA04 GA08
2H114 AA04 AA22 AA23 BA01 EA02
GA03 GA04 GA09 GA27 GA34
GA35 GA36